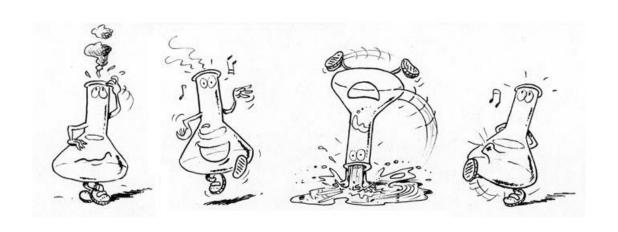
Einführung in die Grundlagen der Allgemeinen und Anorganischen Chemie für Biologen





Inhaltsverzeichnis

	0.1	Vorwort	1
	0.2	Was kommt auf Euch zu?	1
	0.3	Wie schaffe ich das alles?	2
1	Gru	ndlagen und Einführung in die (all)gemeine Chemie	3
	1.1	Das Periodensystem	3
		1.1.1 Die Gruppen des Periodensystems	5
		1.1.2 Grundlagen des Periodensystems:	6
		1.1.3 Was sagt mir das Periodensystem?	6
	1.2	Ein paar einfache Rechengesetze	7
		1.2.1 Wichtige Variablen in der Chemie	7
		1.2.2 Wichtige Rechengesetze	7
		1.2.3 Das Mol	7
	1.3	Chemie, eine Wissenschaft der Elektronen	8
		1.3.1 Atomorbital-Theorie	8
		1.3.2 Die Quantenzahlen	9
		1.3.3 Prinzip der Elektronenbesetzung oder allgemeines Aufbauprinzip	10
		1.3.4 Trends der Elektronenkonfigurationen	12
	1.4	Bindungsmodelle	13
		1.4.1 Ionenverbindungen	13
		1.4.2 Kovalente Verbindungen	14
	1.5	Elektronegativität	15
	1.6	Intermolekulare Wechselwirkungen	15
	1.7	VSEPR und Molekülgeometrie	17
		1.7.1 Regeln zur Anordnung der Bindenden und Nichtbindenden Elektronen-	
		paare	17
		1.7.2 Wichtige Molekülgeometrien	17
	1.8	Übungsaufgaben	20
2	Das	chemische Gleichgewicht	21
	2.1	Die Gleichgewichtskonstante K_c	
	2.2	Die Gleichgewichtskonstante K_p	
	2.3	Enthalpie - Exotherme und Endotherme Reaktionen	
	2.4	Das Prinzip des kleinsten Zwangs	
	2.5	Das Löslichkeitsprodukt von Salzen	
	2.6	Übungsaufgaben	
3	Säu	ren und Basen	26
_	3.1	Arrhenius-Konzept	
		·	26

	3.3	Säure-E	Base-Gleichgewichte			 27
		3.3.1	Das Ionenprodukt des Wassers, pH und pOH			 27
	3.4	Die Stär	ke von Brønsted-Säuren und -Basen			 28
	3.5	Weiterfü	ihrende Säure-Base-Konzepte			 32
	3.6	Indikato	ren			 32
	3.7	Pufferlö	sungen			 33
	3.8	Mehrpro	otonige Säuren			 34
	3.9	Salze so	chwacher Säuren und Basen			 34
	3.10	Titration	en und Titrationskurven			 35
	3.11	Übungs	aufgaben			 36
4		la	.!			20
4	Elek	trochem				38
4	Elek 4.1		nie eaktionen			
4	_	Redoxre				38
4	_	Redoxre	eaktionen			 38 39
4	4.1	Redoxre 4.1.1 A	eaktionen			 38 39 42
4	4.1	Redoxre 4.1.1 A Elektroc 4.2.1 E	eaktionen	·	 	 38 39 42 43
4	4.1	Redoxre 4.1.1 A Elektroc 4.2.1 E 4.2.2 S	eaktionen Aufstellen von Redoxgleichungen Chemie Elektrolyse			 38 39 42 43 44
4	4.1	Redoxre 4.1.1 A Elektroo 4.2.1 E 4.2.2 S 4.2.3	eaktionen Aufstellen von Redoxgleichungen Chemie Elektrolyse Stöchiometrie bei der Elektrolyse		 	 38 39 42 43 44 44
4	4.1	Redoxre 4.1.1 A Elektroo 4.2.1 E 4.2.2 S 4.2.3 4.2.4 E	eaktionen Aufstellen von Redoxgleichungen chemie Elektrolyse Stöchiometrie bei der Elektrolyse Galvanische Zellen		 	 38 39 42 43 44 44

0.1 Vorwort

Endlich geschafft man hält die Immatrikulation für den Studiengang Biologie in den Händen. Von nun an wird man sich nur noch mit den Dingen beschäftigen die einen auch wirklich interessieren!

Die Biologie ist jedoch kein abgeschlossener Fachbereich, welcher isoliert von allen anderen naturwissenschaftlichen Studiengängen bestehen kann. Vielmehr bedient sich die Biologie vieler unterschiedlicher Wissenschaftsdisziplinen, um mit deren Hilfe die unglaublich komplexen Vorgänge unseres Lebens zu beschreiben und besser zu verstehen. Hierbei spielt die Chemie eine sehr wichtige Rolle. Denn egal ob eine Pflanze wächst, ein Bakterium sich teilt oder Proteine sich falten, die Chemie ist ein wichtiger Grundstein auf dem komplexere Mechanismen aufbauen und somit ein wichtiges Puzzle-Teil zum Verständnis des großen Ganzen. Dies muss jedoch nicht heißen, dass sich die eigentlichen Interessengebiete wieder hinten anstellen müssen. Es ist sogar so, dass man die wahre Schönheit und Genialität der biologischen Systeme erst näher begreift, wenn man sie auf einer soliden Grundmauer aufbaut.

"Dinge leiten ihre Natur und ihr Sein von gegenseitiger Abhängigkeit her und sind nichts in sich selbst."

- Zitat Nagarjuna (buddhistischer Weiser)

So ist es nicht verwunderlich, dass die Biologische Fakultät der Universität Freiburg ihren Studenten die Möglichkeit bietet, ihr eigenes Fundament naturwissenschaftlicher Grundlagen zu erhalten. In den nächsten drei Semestern werdet ihr in die verschiedenen Bereiche der Chemie eintauchen. Nutzt die Gelegenheit!

0.2 Was kommt auf Euch zu?

Im 1.Semester werdet ihr die Vorlesung allgemeine und anorganische Chemie von Prof. Kurz hören. Diese Vorlesung muss eigentlich jeder Student hören welcher eine Naturwissenschaft studiert. In diesem Fall sitzen Biologen, Mikrosystemtechniker und Molekulare Mediziner in einer Vorlesung. Kommt pünktlich! Hier bekommt ihr die Basics der Chemie vermittelt,welche wir euch auch in Anfängen versuchen werden, im Tutorat zu vermitteln. Wer in AAC gut aufpasst, hat es später leichter, da vor allem in Physikalischer Chemie (3. Semester) vieles nochmal kommt, wenn auch etwas tiefer gehend. Am Anfang eurer ersten Semesterferien werdet ihr dann ein kleines einwöchiges anorganisches Praktikum haben, was eigentlich beinahe ausschließlich Nachweisreaktionen behandelt (das heißt es wird bunt ©). Mitte April schreibt ihr schließlich eure erste Chemie-Prüfung in allgemeiner und anorganischer Chemie. Stoff dieser Prüfung ist die Vorlesung und die Nachweisreaktionen aus dem Praktikum. Erkundigt euch früh genug ob eure Klausur Multiple Choice ist oder nicht. Keine Angst es gibt Altklausuren zu beiden Prüfungstypen.

Im 2.Semester folgt die organische Chemie, voraussichtlich bei Prof. Esser. Hier lernt ihr vieles über die funktionellen Gruppen der organischen Moleküle kennen, Reaktionsmechanismen und noch vieles mehr ③. Gerade für diejenigen unter euch, die mit der molekularen Biologie liebäugeln (was wohl sehr viele sein werden), ist diese Vorlesung sehr wichtig. Denn hier werden die Grundsteine für das Verständnis von Aufbau und Eigenschaften von Proteinen, DNA, Nährstoffen etc. gelegt. Ende des 2.Semesters schreibt ihr dann auch hier die Abschluss-Klausur (welche zugleich Eingangsklausur für das Praktikum ist). In den Semesterferien folgt das zweiwöchige organische Praktikum für Biologen, wenn ihr die Klausur bestanden habt.

Im 3.Semester wartet auch schon die letzte Disziplin der Chemie auf euch. Die Physikalische Chemie (klingt schlimmer als es ist), welche sich vor allem mit der Messung und Berechnung chemischer Vorgänge befasst. Ende des Semesters steht dann auch hier eine Klausur an, welche wieder zugleich die Eingangsklausur für das physikalisch-chemische Praktikum in den Semesterferien darstellt.

0.3 Wie schaffe ich das alles?

Vor allem für diejenigen, welche Chemie in der Schule abgewählt haben oder schon lange kein Chemie mehr hatten, kann sich die Chemie als ein sehr arbeitsintensives Fach im Studium entpuppen. Doch lasst euch davon nicht abschrecken, sondern seht es wirklich als Chance um viele Dinge auch in der Biologie besser zu begreifen.

Wichtig ist hier auch (im Gegensatz zur Biologie), dass es nicht genügt, den Stoff nur zu lernen; man muss ihn auch anwenden können. Dazu ist regelmäßiges Üben unerlässlich. Aber keine Angst: Ihr werdet dabei nie allein gelassen. Zu jeder Vorlesung werden Tutorate angeboten, in denen Studierende höherer Semester Übungsaufgaben aus der Vorlesung mit euch besprechen.

Für fast alle Klausuren gibt es Altklausuren an denen man sich unbedingt orientieren sollte, um eine Vorstellung zu bekommen welcher Schwierigkeitsgrad einen erwartet und auf welche Themenbereiche besonders viel Wert gelegt wird. Anlaufstellen hierfür ist das Biologie-Forum, die Fachschaft Biologie (http://portal.uni-freiburg.de/fsbio) und auch der Copy-Shop im Institutsviertel.

Auf jeden Fall solltet ihr mal auf der Seite http://www.cpg.uni-freiburg.de/chemie vorbeischauen! Hier findet ihr z.T. auch Altklausuren, Termine für Klausuren, Praktika und vieles mehr.

Auch sollte die Wahl des entsprechenden Lehrbuches weise getroffen werden. Gute Einstiegsbücher werden euch in den entsprechenden Vorlesungen vorgestellt. In diesem Heft wollen wir euch die Wahl eines geeigneten Lehrbuches für das 1.Semester Chemie erleichtern, indem ihr euch selbst an speziellen Aufgaben prüfen und Punkte sammeln könnt. Welches

Buch für euch am geeignetsten ist könnt ihr dann der entsprechenden Punktzahl entnehmen!

Und noch etwas! Helft euch gegenseitig! Behaltet wichtige Informationen nicht für euch, sondern teilt sie mit Euren Mit-Studenten. Ein Studium ist viel angenehmer, leichter und auch produktiver, wenn man als Kollektiv zusammenarbeitet!

Viel Spaß mit diesem Heft und viel Erfolg in eurem Studium wünschen Euch Eure Chemie-Tutoren

1 Grundlagen und Einführung in die (all)gemeine Chemie

Fallbeispiel

Jochen G. leidet schon seit seiner Kindheit an einer schweren Form der Nierenerkrankung. In den letzten Tagen wurde ihm mitgeteilt, dass seine Nieren nun überhaupt gar nicht mehr funktionieren und er daher regelmäßig zur Dialyse gehen muss.

Als Jochen an einem schönen Herbsttag einen Spaziergang durch die Stadt macht kommt er an einem Obststand vorbei. Ohne groß über die letzten Tage nachzudenken kauft er sich sein Lieblingsobst, eine Banane und isst sie während er seinen Spaziergang fortsetzt. Ziemlich schnell bemerkt er ein sehr unangenehmes Kribbeln (Parästhesie) und Muskelschwäche in den Beinen. Jochen muss schlagartig an die Diagnose der letzten Tage denken und reagiert sofort, indem er in das nächste Krankenhaus zur Dialysebehandlung geht.

1.1 Das Periodensystem

Das Periodensystem enthält alle Elemente, die es in unserem Leben gibt. Alles, was wir sehen, riechen und schmecken können, besteht aus Elementen, ja sogar die Fähigkeit zum Sehen, Riechen und Schmecken ist im Grunde aus Elementen aufgebaut. Vereinfacht kann man sich die Welt als Bauwerk vieler kleiner verschiedenfarbiger Lego-Bausteine vorstellen. Die einzelnen Bausteine werden als Atome bezeichnet. Die unterschiedlichen Farben entsprechen unterschiedlichen Elementen. Als Molekül werden Bauwerke aus mehr als einem Baustein benannt. Viele Biomoleküle enthalten so zum Beispiel den Baustein (Atom) Kohlenstoff (Element), sowie den Baustein Wasserstoff (Element) und bilden somit die große Stoffklasse der Kohlenwasserstoffe, mit welchen sich die organische Chemie beschäftigt.

Wollen wir nun einen genaueren Blick auf das Periodensystem werfen. Wie gesagt enthält es alle Elemente unseres Lebens. Diese sind jedoch nicht willkürlich aufgelistet, sondern in einem ganz speziellen System zusammengetragen. Dieses System besteht aus 7 waagerecht verlau-

fenden (Lang)-Perioden und 18 senkrecht verlaufenden Gruppen, wobei man sich besonders die Gruppen einprägen sollte. Innerhalb jeder Gruppe weisen die Elemente nämlich annähernd identische chemische Eigenschaften auf.

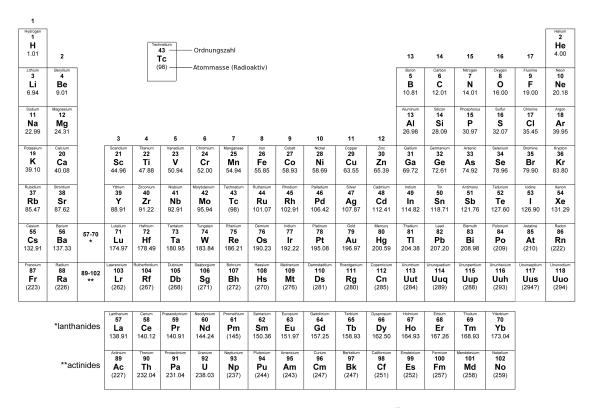


Abbildung 1: Das Periodensystem der Elemente gibt eine gut Überischt über den Zusammenhang zwischen den verschiedenen Elementen. ¹

Oberhalb des Elements steht immer die Ordnungszahl, unterhalb des Elements befindet sich die Massenzahl (M), meistens eine Zahl mit Kommastellen. Die Ordnungszahl gibt an, wie viele Elektronen um den Atomkern "fliegen". Da jedes Atom in sich neutral sein muss, befinden sich im Kern genau so viele Protonen wie Elektronen um den Atomkern "kreisen", somit gibt die Ordnungszahl auch die Anzahl der Protonen an. Da (vgl. Punkt. 1.1.2) die Masse eines Elektrons im Vergleich zur Masse eines Neutrons oder Protons verschwindend gering ist, kann man sagen, dass sich die Massenzahl (M) ausschließlich aus der Anzahl der Protonen und Neutronen zusammensetzt. Durch die Ordnungszahl wissen wir, wie viele Protonen im Kern sein müssen. Subtrahieren wir diese Zahl von der Massenzahl, so müssen wir daher die Anzahl der Neutronen erhalten! Beispiel: Der Kohlenstoff (C) hat die Ordnungszahl 6. Daher verfügt er über 6 Elektronen außerhalb des Atomkerns und 6 Protonen innerhalb des Atomkerns. Die Massenzahl von Kohlenstoff ist gerundet 12. Somit können wir daraus schließen, dass sich im Kern neben den 6 Protonen noch weitere 6 Neutronen befinden.

¹http://www.avenz.de/image/periodensystem.gif

1.1.1 Die Gruppen des Periodensystems

- **1. Gruppe** (Alkalimetalle): Diese Elemente haben ein Elektron in ihrer Außenschale, welches gern abgegeben wird. (Ausnahme kann das H-Atom sein). Das H-Atom ist bei Standardbedingungen gasförmig.
- **2. Gruppe** (Erdalkalimetalle): Diese Elemente weisen 2. Elektronen in ihrer Außenschale auf, die ebenfalls gern abgegeben werden.

Die ersten beiden Gruppen gehören zu dem sogenannten s-Block, der in einem anderen Punkt noch Nun überspringen wir die Übergangsmetalle oder auch den sogenannten d-Block.

- **13.Gruppe** (Bor-Gruppe): Diese weist drei Außenelektronen auf, die abgegeben werden. **14. Gruppe** (Kohlenstoff-Silizium-Gruppe): Diese Elemente beinhaltet 4 Elektronen, die nun abgegeben werden können oder man nimmt weitere Elektronen auf.
- **15. Gruppe** (Stickstoff-Phosphor-Gruppe): Hier tritt das erste unter Standard-Bedingungen gasförmige Element auf, der Stickstoff. Auch befindet sich Bismut (Bi) in der 15.Gruppe. Es ist das schwerste nicht radioaktive Element im Periodensystem (Früher häufige Multiple-Choice-Frage!).
- **16. Gruppe** (Chalkogene): Mit sechs Außenelektronen, nimmt es meist weitere Elektronen auf. Hier ist ebenfalls das oberste Atom bei Standardbedingungen gasförmig. Alle weiteren sind fest.
- **17.Gruppe** (Halogene). Sie haben sieben Außenelektronen und somit fehlt nur noch ein Elektron bis zur vollen Außenschale. Hier sind die obersten beiden Atome gasförmig, das Brom flüssig und das Jod fest.
- **18. Gruppe** (Edelgase): Sie haben 8 Außenelektronen und somit eine vollbesetzte Schale. Folge: Sie sind chemisch inert.

Unter Standard-Bedingungen (25°C und 1 atm) kommen die meisten Elemente im festen Aggregatszustand vor, jedoch nicht alle. H, N, O, F, Cl und alle Edelgase kommen unter Standard-Bedingungen im gasförmigen Zustand vor. Br und Quecksilber (Hg) sind unter diesen Bedingungen flüssig.

Einige Elemente kommen nie alleine vor, sondern stets bimolekular. Dies betrifft alle Halogene, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff. Wasserstoff ist somit nie nur ein H, sondern H₂!

1.1.2 Grundlagen des Periodensystems:

Atom-Aufbau:

Jedes Atom besteht aus einem Atomkern. Im Atomkern befinden sich Neutronen (n) und Protonen (p). Um den Atomkern kreisen die Elektronen. Hierbei sollte man sich folgende Größenordnungen vorstellen: Der Atomkern ist sehr, sehr klein (1 fm = 10-15 m). Das gesamte Atom mit seiner Elektronenwolke jedoch ist ca. 100 – 400 pm (1 pm = 10-12 m) groß. Naja, klingt beides ziemlich klein. Stellt man sich den Atomkern als eine Kugel mit dem Durchmesser 1 cm vor, so wäre die Elektronenwolke, welche den Atomkern umgibt, im Durchmesser 1 - 4 km groß!

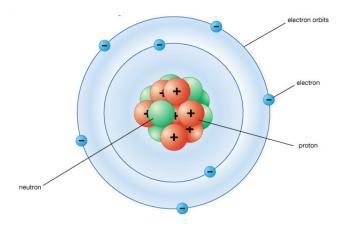


Abbildung 2: Das Atommodell nach Bohr²

1.1.3 Was sagt mir das Periodensystem?

Nur die erwähnten Gruppen im Punkt 1.1.1 sind relevant.

Unterteilung in Periode und Hauptgruppen

Periode:

- Die Protonenanzahl nimmt innerhalb einer Periode ab
- Der Atomradius nimmt innerhalb der Periode ab
- Anzahl der Protonen nimmt zu und somit erklärt sich die Abnahme des Atomradius
- Anzahl der Elektronen nimmt zu.
- Metallcharakter nimmt innerhalb der Periode ab
- Ionisierungsenergie nimmt innerhalb der Periode ab

Hauptgruppe:

- Alle Elemente der gleichen Hauptgruppe haben die gleiche Anzahl an Außenelektronen
- Die **Anzahl der Elektronenschalen** nimmt von oben nach unten zu und somit nimmt der Atomradius zu
- Der Metallcharakter nimmt innerhalb der HG zu
- Ionisierungsenergie nimmt innerhalb der HG ab.

²https://media1.britannica.com/eb-media/09/149209-004-E4AA2D63.jpg

1.2 Ein paar einfache Rechengesetze

1.2.1 Wichtige Variablen in der Chemie

Die eben besprochene Massenzahl [M] wird in der Einheit $\frac{g}{mol}$ angegeben. Weitere wichtige Variablen:

$$\begin{array}{ll} {\sf Stoffmenge}\ [n] = {\sf mol} & {\sf Masse}\ [m] = {\sf g} \\ \\ {\sf Konzentration}\ [c] = \frac{{\sf mol}}{{\sf I}} & {\sf Volumen}\ [V] = {\sf I} \end{array}$$

Dichte
$$[\rho(\mathsf{Rho})] = \frac{\mathsf{g}}{\mathsf{cm}^3} \to 1 \; \mathsf{1dm}^3 = 1000 \; \mathsf{cm}^3 = 1 \; \mathsf{I}$$

 Druck $[p] = \mathsf{Pa} \to 1 \; \mathsf{bar} = 10^5 \; \mathsf{Pa}$ und $1 \; \mathsf{atm} = 101325 \; \mathsf{Pa} = 1.01325 \; \mathsf{bar}$ $1 \; \mathsf{mmHg} = 133.3 \; \mathsf{Pa}$

Temperatur
$$[T] = K \rightarrow 273.15 \text{ K} = 0^{\circ}\text{C}$$

$$\begin{aligned} \text{Ideale Gaskonstante}[R] &= 8.3145 \ \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \to 1 \ \text{J} = 1 \ \text{Nm} & \text{und} & 1 \ \text{Pa} = 1 \ \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \end{aligned}$$

$$\text{Teilchenzahl}[N] &= \text{Anzahl d. Teilchen, dimensionslos}$$

$$\text{Avogadro} - \text{Konstante}[N_A] &= 6.022 \cdot 10^{23} \ \text{mol}^{-1}$$

1.2.2 Wichtige Rechengesetze

Die nun folgenden Rechengesetze sind wirkliche Basics und sollten sowohl auswendig gelernt, als auch verstanden werden!

$$M=rac{m}{n}$$
 $c=rac{n}{V}$ $pV=nRT ({\sf idealesGasgesetz})$ $N=N_A\cdot n$

1.2.3 Das Mol

Das Mol ist eine der wichtigsten Einheiten in der Chemie überhaupt, mit der ihr sehr oft in Kontakt kommen werdet. Sie ist die SI-Einheit der Stoffmenge mit dem Formelzeichen n. Das Mol beschreibt dabei eine Teilchenmenge von genau $6,022\cdot10^{23}$ Teilchen (Avogadro-Konstante) (nicht alle Nachkommastellen angegeben). Man könnte sich das Mol auch vereinfachend als ein großes Tiergehege vorstellen mit ebenso vielen Tieren. Je nachdem. welche Tiere (Atome/Moleküle) wir in unserem Gehege besitzen ist das Gehege unterschiedlich groß, wiegt auch unterschiedlich und besitzt auch unterschiedliche Eigenschaften. Für die Größe ist der Aggregatzustand ein guter Wegweiser. So sind Feststoffe deutlich dichter gepackt als Flüssigkeiten, die wiederum dichter sind als Gase. Somit nimmt ein Mol gasförmiges Brom deutlich mehr Platz ein als ein Mol flüssiges Brom. 1 Mol Teilchen wiegt übrigens genau dasselbe in Gramm wie ein einzelnes Atom in u. Das heißt wenn 1 Kohlenstoffatom $12\ u$

wiegt, so wiegt ein Mol Kohlenstoff 12~g. Das Gewicht von einem Mol eines Stoffes erhält die stoffspezifische Einheit der Molaren Masse $\frac{g}{\text{mol}}$ mit dem Formelzeichen M.~M (Kohlenstoff) ist also $12~\frac{g}{\text{mol}}$.

1.3 Chemie, eine Wissenschaft der Elektronen

Egal ob nun eine Reaktion stattfindet, ob sich Bindungen zwischen Atomen ausbilden oder ob ein Element einfach nur so in der Gegend "herumschwebt", die chemischen und auch die physikalischen Eigenschaften werden zum Großteil von den um den Atomkern schwirrenden Elektronen bestimmt. So ist es nicht verwunderlich, dass wir uns nun ein bisschen genauer mit diesen "fliegenden Dingern" beschäftigen wollen.

1.3.1 Atomorbital-Theorie

Zu Anfang soll gesagt werden, dass es sich bei dieser Theorie, wie der Name schon sagt, nur um eine Theorie handelt, welche den Umgang mit den Elektronen vereinfachen und komplexe subatomare Vorgänge bildlich veranschaulichen soll. Diese Theorie sollte jedoch wirklich verstanden werden, da sie ziemlich vieles in der Chemie erleichtert und erklären kann. Elektronen weisen, ebenso wie Licht, einen Welle-Teilchen-Dualismus auf. Das bedeutet, man kann die Elektronen sowohl als Teilchen, als auch als Welle betrachten. Mit Hilfe des Wellencharakters lässt sich erklären, wie man sich vorstellt, wie sich ein Elektron um den Atomkern ordnet. Das Elektron schwingt hierbei in einer stehenden dreidimensionalen Welle. Diesen Zustand kann man mit einer angeschlagenen Gitarren-Saite vergleichen. Je weiter ein Elektron vom Kern entfernt ist, desto diffuser wird diese Schwingung. Dabei gibt es bestimmte Schwingungsmuster, welche als Atomorbitale bezeichnet werden. In jedes Orbital passen genau 2 Elektronen!!! Das einfachste Schwingungsmuster wird als s-Orbital bezeichnet und sieht eigentlich aus wie eine Kugel. Ein weiteres Schwingungsmuster ist das p-Orbital, welches einer Hantel ähnelt. Man malt hierbei immer einen Lappen der Hantel in einer anderen Farbe als den anderen, um zu symbolisieren, dass die Wellenfunktion des Elektrons quantenmechanisch gesehen jeweils ein anderes Vorzeichen besitzt. Weitere Schwingungsmuster sind die d-Orbitale, sowie die f-Orbitale, die sehen zwar cool aus, jedoch werdet ihr in eurer Chemie-Laufbahn wenig mit ihnen zu tun haben. Also prägt euch die p- und die s-Orbitale ein! Wichtig ist aber, dass um den Atomkern nicht wirklich irgendwelche Blasen mit Elektronen drin angeordnet sind. Die Orbitale, die man malt, symbolisieren lediglich einen Raum, in dem es wahrscheinlich ist, ein bestimmtes Elektron anzutreffen! Nun wollen wir uns einmal anschauen, wie ein Atom aufgebaut ist. Zunächst wäre da der Atomkern. Um diesen Atomkern schwingen die ersten 2 Elektronen in einem s-Orbital, d.h. den Atomkern umschließt eine, aus maximal 2 schwingenden Elektronen bestehende, weitere Kugel. Weiter weg vom Kern finden wir nun die nächsten 2 Elektronen. Auch diese befinden sich in einem s-Orbital. Somit umschließt das 2. s-Orbital, das 1. s-Orbital. Nun sind wir weit genug vom Kern entfernt, so dass sich ein weiteres Schwingungsmuster etablieren kann, das p-Orbital. Im Gegensatz zum s-Orbital ist das p-Orbital hantelförmig und 3-fach vorhanden. Hierbei umschließt jede Hantel eine Raum-

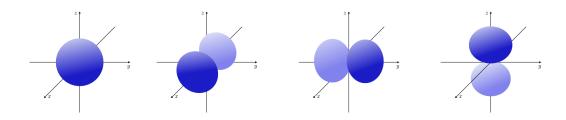


Abbildung 3: Die Formen der s- und p-Orbitale veranschaulicht: Das s-Orbital ist kugelförmig, die p-Orbitale haben die Form einer Hantel ³

Achse (x,y und z). Nun könnte man dies so weiter führen, jedoch würde diese Vorgehensweise keinerlei Systematik mit sich bringen. Daher wurden zur Charakterisierung der Elektronen, die Quantenzahlen eingeführt!

1.3.2 Die Quantenzahlen

n = Hauptquantenzahl: Entspricht den Schalen, die ihr aus de Schule kennt. Jede Schale entspricht hierbei einem gewissen Abstand zum Kern und somit einem Energieniveau. Jedoch benennt man die Schalen nicht mehr wie in der Schule mit K, L oder M, sondern gibt ihnen Zahlen zwischen 1 bis unendlich (wobei sich das gesamte Periodensystem derzeitig mit 7 Schalen beschreiben lässt). Hierbei ist n = 1 die dem Kern am nächsten gelegene Schale und 7 die am weitesten vom Kern entfernte.

l = Nebenquantenzahl: Nun besteht jede Schale noch aus Unterschalen. Diese Unterschalen entsprechen den Orbitalen. l ist eine natürliche Zahl von 0 bis n - 1. Befindet man sich also in der L-Schale mit n = 2 kann l die Werte 1 und 0 annehmen. Der Wert von l bedingt dann die Orbital-Art. Es gilt hierbei [0 = s-Orbital], [1 = p-Orbital], [2 = d-Orbital] und [3 = f-Orbital]. Für n = 2 existiert also ein s- und ein p-Orbital.

m = Magnetquantenzahl: Beschreibt die Ausrichtung eines Orbitals. m kann hierbei alle ganzzahligen Werte zwischen -l bis +l annehmen. Daher gibt es in jeder Orbitalart 2l+1 Orbitale. Das s-Orbital lässt also nur die Magnetquantenzahl m=0 zu, dies macht auch Sinn, da eine Kugel keine Ausrichtung im Raum haben kann. Das p-Orbital (l=1) hätte m=-1 oder 0 oder 1. Dies macht auch Sinn, da jede Zahl für eine bestimmte räumliche Ausrichtung steht! Beim p-Orbital wäre z.B. 0=z-Achse, -1=y-Achse und 1=x-Achse. Da die Energien dieser drei Orbitale genau gleich sind, bezeichnet man sie als entartet.

s = **Spinquantenzahl:** In jedem Orbital können sich 2 Elektronen befinden. Diese sind jedoch nicht identisch, sondern weisen einen bestimmte Spin auf. Dieser kann entweder +0,5 oder $-\frac{1}{2}$ sein. Hat das eine Elektron die Spinquantenzahl $+\frac{1}{2}$, so muss das andere die Spinquantenzahl + $\frac{1}{2}$

³http://grund-wissen.de/physik/atomphysik/atommodelle.html

quantenzahl $-\frac{1}{2}$ haben. Die Ausrichtung des Spins wird in Diagrammen häufig mit Pfeilen nach oben oder unten ausgedrückt.

Die Quantenzahlen kann man sich als eine Art Adresse der Elektronen vorstellen. Mit Hilfe dieser 4 Quantenzahlen ist man in der Lage, jedes Elektron um einen Atomkern genau zu charakterisieren. Die Quantenzahlen zweier unterschiedlicher Elektronen dürfen NIE übereinstimmen, bzw. alle Elektronen eines Atoms müssen sich in mindestens einer Quantenzahl unterscheiden! Dies wird als Pauli-Prinzip bezeichnet (Nobelpreis 1945).

1.3.3 Prinzip der Elektronenbesetzung oder allgemeines Aufbauprinzip

Nun haben wir die nötigen Grundlagen besprochen, um die Elektronen genau um ein Atom anzuordnen. Hierbei müssen 3 grundlegende Regeln beachtet werden:

- Orbitale mit niedrigerer Energie werden zuerst besetzt.
- Das Pauli-Prinzip muss gelten.
- Hund'sche Regel (energetisch gleichwertige (entartete) Orbitale werden zunächst mit gleichem Spin einzeln besetzt) muss gelten.

Wir wollen die Elektronenbesetzung anhand eines Beispiels verstehen. Wenden wir somit das Aufbauprinzip auf das Element Natrium an.

Natrium steht in der 1. Gruppe und der 3. Periode. Es hat die Ordnungszahl 11, somit müssen wir 11 Elektronen in die Orbitale einfüllen. Wir beginnen mit der 1. Schale (K) und somit der Hauptquantenzahl n=1.

Die Hauptquantenzahl n=1 erlaubt nur ein s-Orbital, das 1s-Orbital (n=1 und l=0 und m=0). Da es dem Kern am nächsten ist, ist es auch das energetisch günstigste (= niedrige Energie) und bietet somit einen maximal stabilisierenden Effekt für das Elektron. Wir setzen das erste Elektron hinein, welches einen Spin von $+\frac{1}{2}$ aufweist (Spinquantenzahl willkürlich gewählt!). Man schreibt als sog. Elektronenkonfiguration $1s^1$ (wobei die erste Zahl die Haupt-QZ n, der Buchstabe das Orbital und die Hochzahl angibt wie viele Elektronen sich im Orbital befinden).

Da jedes Orbital 2 Elektronen fassen kann, hat noch ein Elektron im 1s-Orbital Platz. Das zweite Elektron kommt hinzu. Noch einmal kurz wiederholt, die "Adresse" des 1.Elektrons lautet nun n=1, l=0, m=0 und $s=+\frac{1}{2}$. Da das Pauli-Prinzip gelten muss, muss das zweite Elektron jedoch die Spinquantenzahl $s=-\frac{1}{2}$ aufweisen. Die "Adresse" des zweiten Elektrons lautet nun n=1, l=0, m=0 und $s=+\frac{1}{2}$. Wie man sieht unterscheidet sich das 2.Elektron nur in der Spinquantenzahl (Pauli-Prinzip erfüllt!). Man schreibt $1s^2$

Somit haben wir noch 9 Elektronen zum Auffüllen! Die 1. Schale (n = 1) ist jedoch voll.

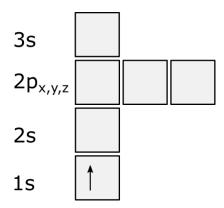


Abbildung 4: Elektronenkonfiguration von Wasserstoff nach dem Aufbauprinzip

Wir müssen unsere übrigen Elektronen weiter entfernt vom Kern positionieren. Da wir uns vom Kern entfernen, werden die Elektronen nicht mehr so gut von den Protonen stabilisiert, d.h. die Energie der Orbitale nimmt zu (=energetisch ungünstiger). Nun befinden wir uns in der 2.Schale (n=2). Hier hat neben einem s-Orbital (2s-Orbital) noch ein p-Orbital (2p-Orbital) platz. Hierbei muss gelernt werden, dass das s-Orbital bei gleicher Hauptquantenzahl immer energetisch günstiger ist, als die drei entarteten p-Orbitale! Wir besetzen somit das 2s-Obital mit 2 Elektronen entgegengesetzten Spins um das Pauli-Prinzip zu erfüllen. Für diese Elektronen gilt (n=2, l=0, m=0 und $s=-\frac{1}{2}$ / $+\frac{1}{2}$). Nun da das 2s-Orbital voll ist, wird das 2p-Orbital besetzt, welches wie besprochen aus 3 Orbitalen besteht. Somit haben in dem 2p-Orbital insgesamt 6 Elektronen Platz! Beim befüllen greift hier die Hund'sche Regel, da die 3 Orbitale des 2p-Orbitals entartet sind. Daher wird zunächst jedes der 3 Orbitale einzeln besetzt (und zwar mit dem gleichen Spin!). Nun haben wir folgende Elektronenkonfiguration $1s^2$ $2s^2$ $2p^3$! Da wir noch 4 Elektronen übrig haben, können wir das 2p-Orbital voll besetzen. Die übrigen

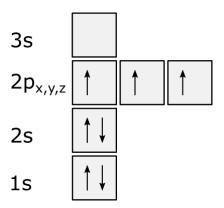


Abbildung 5: Elektronenkonfiguration von Wasserstoff nach dem Aufbauprinzip

Elektronen werden hierbei mit umgekehrtem Spin eingefüllt! Noch ein Elektron ist von den 11 geblieben. Da die 2.Schale n=2 auch voll ist, müssen wir in die 3.Schale. Hier befindet sich ein 3s ein 3p und ein 3d-Orbital! Auch hier ist das 3s-Obital das energetisch günstigste und daher wird es zuerst besetzt. Das 3s-Orbital ist größer als das 2s-Orbital und viel größer als das 1s-Orbital. Schlussendlich weist das Natrium die Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

auf!

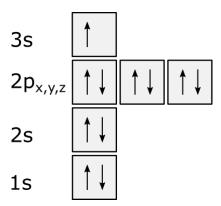


Abbildung 6: Elektronenkonfiguration von Wasserstoff nach dem Aufbauprinzip

1.3.4 Trends der Elektronenkonfigurationen

Betrachtet man nun die Elektronenkonfigurationen, z.B. von einigen Edelgasen, so fällt eine Gemeinsamkeit auf!

He: $1s^2$

Ne: $1s^2 2s^2 2p^6$

Ar: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

Man sieht, dass den Edelgasen immer vollbesetzte Orbitale eigen sind. Diese spezielle Konfiguration wird als Edelgaskonfiguration bezeichnet und geht mit unglaublich hoher Stabilität (=geringe Energie) einher! Betrachtet man weitere Elektronenkonfigurationen anderer Element-Gruppen, so sieht man, dass häufig Reaktionen ablaufen und Bindungen geschlossen werden, um eben diese stabile Edelgaskonfiguration zu erreichen.

Merke: Minimale Energie bedeutet maximale Stabilität! Jedes Atom strebt danach!

Damit man nicht immer sehr lange Elektronenkonfigurationen schreiben muss, kann man auch die Elektronenkonfiguration auch mit der Bezeichnung des im Periodensystem zuvor stehenden Edelgases abkürzen:

Statt 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s¹ kann man für die Elektronenkonfiguration von Kalium auch einfach [Ar] 4s¹ schreiben.

Das Elektron 4s¹ wird hierbei als Valenzelektron bezeichnet. Valenzelektronen sind die Elektronen welche sich in den äußersten Orbitalen aufhalten. Sie können an Bindungen beteiligt sein und sind charakteristisch für ein ganz bestimmtes chemisches Verhalten!

Betrachten wir z.B. die Alkalimetalle, so stellen wir einen weiteren Trend fest:

Li: $[He] s^1$ Na: $[Ne] 3s^1$ K: $[Ar] 4s^1$

Wir sehen hier, dass alle Alkalimetalle eine sehr ähnliche Konfiguration (immer ein einfach besetztes s-Orbital) ihr Eigen nennen können. Diese ähnliche Elektronenkonfiguration spiegelt sich auch in dem ähnlichen chemischen Verhalten der Alkalimetalle wieder! Auch kann man erkennen, wenn man die Elektronenkonfigurationen der Alkalimetalle mit denen der Edelgase vergleicht, dass die Alkalimetalle der stabilen Edelgaskonfiguration sehr nahe sind. Daher kommen die Alkali-Metalle in der Natur immer als einwertige Kationen (positiv geladen) vor!

Trends in der Elektronenkonfiguration lassen sich in allen Hauptgruppen erkennen und deuten manchmal mehr, manchmal weniger stark auf die Eigenschaft der entsprechenden Elemente hin.

1.4 Bindungsmodelle

Da Chemie aber nicht von einzelnen Atomen ausgeht, wollen wir uns nun damit befassen, in welcher Weise Atome miteinander Wechselwirken können. Hierbei sollen kurz einzelne Bindungsarten erläutert werden.

- Ionen-Bindung (Das Elektron wurde übertragen und zwei unterschiedlich geladene Teilchen "kleben" aneinander)
- **kovalente Bindung** (Elektronen werden von zwei Atomen geteilt)
- metallische Bindung (Metall-Atome sind aneinander gepackt und zwischen ihnen befinden sich die Elektronen, sog. Elektronengas), die ist für euch aber nicht so wichtig und
 wird hier nicht weiter beschrieben (Halbleiter, Leuchtstoffe, Legierungen).

1.4.1 Ionenverbindungen

Bei einer Ionen-Bindung werden Elektronen komplett übertragen. Sie wandern von einem Atom zum anderen. Solche Ionenverbindungen werden umgangssprachlich auch allgemein als Salz bezeichnet (auch wenn es kein Kochsalz ist).

```
2 \text{ Na} + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2 \text{ NaCl bzw. } 2 \text{ Na}^+ + 2 \text{ Cl}^-
```

Natrium gibt hierbei ein Elektron ab und es entsteht ein Natrium Kation (positiv geladen, da negative Ladung abgegeben wird). Chlor nimmt hierbei ein Elektron auf und es entsteht ein Chlorid Anion (negativ geladen, da negative Ladung aufgenommen wird). Da die beiden

lonen unterschiedlich geladen sind, ziehen sie sich gegenseitig an. Man spricht hier meist nur ungerne von Bindungen, da die ionischen Wechselwirkungen ungerichtet sind, d.h. sie richten sich in den ganzen Raum und nicht auf ein einzelnes Atom. Die Wechselwirkungen zwischen geladenen Teilchen sind in der Chemie die Stärksten Wechselwirkungen. In einer wässrigen Lösung können sich Kationen und Anionen jedoch (im Gegensatz zur kovalenten Bindung) frei voneinander bewegen.

1.4.2 Kovalente Verbindungen

Gehen zwei Atome eine kovalente Bindung ein, teilen sich diese die Elektronen um so einen energetisch günstigeren Zustand zu erreichen (1. und 2. Periode = Oktettregel). Diese Verbindungen können dann als Strukturformeln gezeichnet werden.

Oktett-Regel: Elemente der 1. und 2. Periode streben der Edelgaskonfiguration entgegen um so maximale Stabilität zu erreichen. Die Edelgaskonfiguration von He benötigt 2 Valenzelektronen (somit strebt H einem Zustand mit 2 Valenzelektronen entgegen) und Ne verfügt über 8 Valenzelektronen. Somit streben alle Elemente der 2. Periode einem Valenzelektronen-Zustand mit 8 Elektronen (Oktettregel) entgegen. Spätestens ab der 3. Periode können Atome in Verbindungen auch mehr als 8 Valenzelektronen aufweisen, was man als Oktett-Aufweitung bezeichnet. Wir wollen diese Strukturformeln von kovalenten Verbindungen an dem Beispiel Wasser betrachten: Der Sauerstoff steht in der 6. Hauptgruppe und besitzt daher 6 Valenzelek-

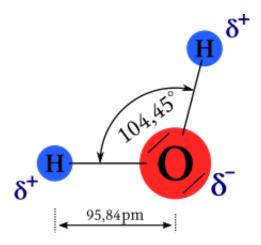


Abbildung 7: Das Wassermolekül als Beispiel für eine polare kovalente Bindung 4

tronen. Wasserstoff steht in der 1. Hauptgruppe und besitzt daher 1 Valenzelektron. In einer Verbindung ist Wasserstoff dann stabil, wenn er 2 und Sauerstoff, wenn er 8 Valenzelektronen besitzt. Im Wassermolekül teilen sich Wasserstoff und Sauerstoff die Elektronen, sodass es für jeden der beiden aussieht, als wäre die Oktettregel erfüllt.

⁴https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/4/4e/Watermolecule.svg/220px-Watermolecule.svg.png

Auf Orbitalebene erfolgt dieses Teilen durch das Überlappen der Atomorbitale. Hierbei bilden sich stattdessen sogenannte Molekülorbitale, die hier aber nur am Rand Erwähnung finden sollen.

1.5 Elektronegativität

Bei kovalenten Bindungen tritt ein wichtiger Effekt auf. Je nach Atomradius der gebundenen Atome kann negative Ladung besser oder schlechter von einem Bindungspartner stabilisiert werden. Bei kleinen Atomradien (z.B. Fluor) ist die Elektronegativität (EN) hoch, da die Elektronen (negative Ladung) näher am Kern lokalisiert sind und daher besser durch den positiv geladenen Kern stabilisiert werden. Bei großen Atomradien (z.B. Francium) ist die EN niedrig, da die Elektronen weiter weg vom Kern liegen und daher schlechter stabilisiert werden. Es gibt einige Ausnahmen. Man nimmt i.d.R. eine Tabelle zur Hilfe. Für die EN gibt es drei unterschiedliche Skalen, die von Pauling, Allred-Rochow und von Mulliken. Sie wurden alle auf unterschiedliche Weise bestimmt, geben aber bis auf ein paar Ausnahmen dieselben Tendenzen an.

Da die Elektronen von den Atomen in einem Molekül unterschiedlich stark angezogen werden, gibt es daher Zonen mit tendenziell mehr oder weniger Elektronen. Der eine Teil des Moleküls ist dann leicht negativ und der andere leicht positiv geladen. Beim oben abgebildeten Wasser wurde dieser Effekt mit einem δ - (Atom mit höherer EN, etwas mehr Elektronendichte) und einem δ + (Atom mit niedriger EN, etwas weniger Elektronendichte) gekennzeichnet. Da das Wassermolekül gewinkelt ist wird die Ladung dadurch separiert. Es entsteht ein Dipol, das Molekül wird als polar bezeichnet. Kohlenstoffdioxid hingegen ist linear (siehe Kapitel 1.7). Trotz der verschiedenen Elektronegativitäten von Kohlenstoff und Sauerstoff entsteht kein Dipol, da sich die Ladungen gegenseitig aufheben. Daher bezeichnet man das Kohlendioxidmolekül als unpolar.

1.6 Intermolekulare Wechselwirkungen

Zwischen Atomen und Molekülen herrschen zusätzlich Wechselwirkungen (WW), die zum Beispiel ihren Aggregatzustand entscheidend beeinflussen. Diese Wechselwirkungen kann man in aufsteigender Stärke untergliedern:

- London-Kräfte herrschen bei allen Atomen und Molekülen. Ihr Ursprung sind spontane Polarisationseffekte in den Elektronenhüllen, es sind also zufällig in einem Moment mehr Elektronen auf der einen Seite des Teilchens als auf der anderen. Dadurch entsteht kurzzeitig ein Dipol, der wiederum auch die Nachbarmoleküle polarisiert. Die Van-der-Waals-WW sind zwar sehr schwach, aber da sie immer da sind besonders wichtig in unpolaren Molekülen wie den Alkanen, die keine der anderen WW ausüben können.

⁵https://www.schullv.de/resources/images/chemie/desktop/vdWK.png

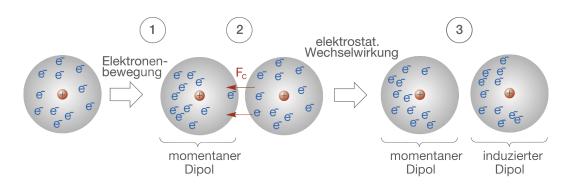


Abbildung 8: Induzierte Dipole sorgen zwischen formal ungeladenen Spezies für elektrostatische Wechselwirkungen⁵

- Dipol-Dipol-Wechselwirkungen herrschen in polaren Molekülen, die Kapitel 1.5 beschrieben wurden. Durch unterschiedliche Elektronegativitäten ist ein Ende des Moleküls bspw. negativ polarisiert, was somit das positiv polarisierte Ende des Nachbarmoleküls anzieht. Diese Wechselwirkungen sind z.B. in Aceton (CH₃-CO-CH₃) zu beobachten.
- Wasserstoff-Brücken sind bei Bindungen der sehr elektronegativen Elemente N, O, F und CI mit Wasserstoff zu beobachten (siehe L-Form im Periodensystem). Da die Atom-H-Bindung hier außergewöhnlich stark polarisiert ist, tritt hier eine WW zwischen dem Wasserstoffatom und dem freien Elektronenpaar des Nachbarmoleküls auf, wodurch Netzwerke entstehen. Das bekannteste Beispiel für ein Molekül, das diese WW aufweist ist das Wasser, man sieht sie aber bspw. auch in Ethanol (C₂H₅OH) oder Ammoniak (NH₃).

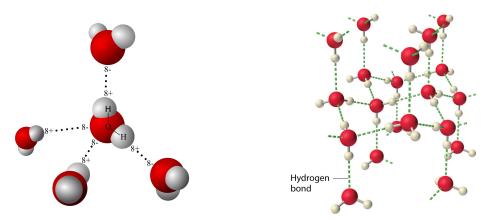


Abbildung 9: Wasserstoffbrückenbindungen sind verantwortlich für die starken Wechselwirkung zwischen den einzelenen Wassermolekülen⁶

 Ionische Wechselwirkungen sind uns schon von den Ionenverbindungen bekannt und die einzigen WW, die noch stärker sind als Wasserstoffbrücken. Daher sind (fast) alle Salze bei Raumtemperatur fest. Die ionischen WW beruhen auf der Coulomb-Anziehung zwischen geladenen Körpern. Die Stärke dieser im Salz herrschenden Kräfte

⁶http://www.pictureicon.com/images/hydrogen-is-a-chemical-element-with-chemical-symbol-h-and.png - https://chem.libretexts.org/@api/deki/files/60953/519b6d159532320551ed4c5af77ab2ec.jpg?revision=1

bezeichnet man als Gitterenergie. Sie ist abhängig von der beteiligten Ladung (hohe Ladung auf dem Ion \rightarrow hohe Gitterenergie) und dem Abstand der Ionen (kleiner Abstand \rightarrow hohe Gitterenergie). Daher haben Ionenverbindungen teilweise stark unterschiedliche Schmelzpunkte.

1.7 VSEPR und Molekülgeometrie

VSEPR steht für Valence Shell Electron Pair Repulsion, also Elektronen-Paar-Abstoßung. Die nun folgende Theorie beschreibt die räumliche Anordnung von Atomen in einer kovalenten Verbindung. Man sollte sich für dieses Thema wirklich Zeit nehmen, da es immer wieder in der Chemie vorkommt und auch in Prüfungen gerne abgefragt wird. Außerdem sollte vorher klar sein, wie eine kovalente Verbindung zustande kommt und wie Moleküle aufgebaut (Strukturformel) sind.

1.7.1 Regeln zur Anordnung der Bindenden und Nichtbindenden Elektronenpaare

- 1. Elektronen-Paare stoßen sich ab und nehmen den größtmöglichen Abstand zueinander um das Zentralatom ein.
- 2. Freie Elektronen nehmen mehr Platz ein als Bindende.
- 3. Mehrfachbindungen benötigen mehr Platz als Einfachbindungen.
- 4. Bindende Elektronen-Paare mit elektronegativeren Substituenten (ziehen Elektronen stärker zu sich), nehmen weniger Platz ein.

Bei diesem Thema ist es sinnvoll sich immer vor Augen zu halten, dass alle Elektronen GLEICH geladen sind und sich daher gegenseitig abstoßen! Sie werden sich also, wenn sie an ein Zentralatom gebunden sind, mit maximalem Abstand zueinander anordnen!

1.7.2 Wichtige Molekülgeometrien

Man ermittelt die Molekülgeometrie nach der VSEPR Methode. Da zweiatomige Moleküle immer linear sind, macht es hier erst Sinn mindestens dreiatomige Moleküle zu betrachten. Bindende und freie Elektronenpaare ordnen sich so auf einer Kugelfläche um das zentrale Atom an, dass sie maximalen Abstand voneinander bekommen und bilden eine hochsymmetrische Struktur aus. Alle wichtigen VSEPR-Strukturen leiten sich von folgenden Grundkörpern ab: Der Linie (2 Ecken), der Dreiecksfläche (3 Ecken), dem Tetraeder (4 Ecken), der trigonalen Bipyramide (5 Ecken) und dem Oktaeder (6 Ecken). Euer Zentralatom (A) sitzt jeweils im Zentrum des Körpers. Ihr solltet euch zuallererst überlegen, wie viele "Ecken" euer Molekül hinterher haben soll. Als Ecke zählt jedes umgebende Atom (X) und jedes freie Elektronenpaar (E). Besitzt euer Zentralatom freie Elektronenpaare, ist das als wenn in dem Körper eine oder mehrere Ecken fehlen. Dann braucht man zur Beschreibung einen jeweils anderen Namen. Es ergeben sich also folgende Geometrien:

1. Linie (Winkel 180°):

Modell	Bezeichnung	Bild	Beispiel
AX ₂	linear		CO ₂ , BeH ₂

2. Dreiecksfläche (Winkel 120°):

Modell	Bezeichnung	Bild	Beispiel
AX ₃	trigonal planar	3	BF ₃ , SO ₃
AX ₂ E	gewinkelt		SO ₂ , O ₃

3. Tetraeder (Winkel 109.5°):

Modell	Bezeichnung	Bild	Beispiel
AX ₄	tetraedrisch	3	CH ₄ , NH ₄ ⁺
AX ₃ E	trigonal pyramidal	*	NH ₃
AX ₂ E ₂	gewinkelt	×	H ₂ O, H ₂ S

4. Trigonale Bipyramide (Winkel in der Ebene 120° , zu den Spitzen 90°):

Modell	Bezeichnung	Bild	Beispiel
AX ₅	trigonal bipyramidal		PCl ₅ , SbCl ₅
AX ₄ E	wippenförmig, Säge- bock		SF ₄
AX ₃ E ₂	T-Förmig	*	H ₂ O, BrF ₃
AX ₂ E ₃	linear	***	XeF ₂ , I ₃ ⁻

5. Oktaeder (alle Winkel 90°):

Modell	Bezeichnung	Bild	Beispiel
AX ₆	oktaedrisch		SF ₆ , SbF ₆ ⁻
AX ₅ E	quadratisch pyrami- dal	3	IF ₅
AX ₄ E ₂	quadratisch planar		XeF ₄

Enthält das Molekül freie Elektronenpaare, dann sind, wie oben schon erwähnt, die Winkel im Molekül verzerrt, da die freien Elektronenpaare mehr Platz benötigen, als die Bindungen. Die Bindungen werden also quasi zusammengepresst. Dadurch ist der Bindungswinkel beispielsweise im Wassermolekül also nicht wie erwartet 109.5° , sondern nur 104.45° .

Auflösung des Fallbeispiel

Da Jochens Nieren nicht mehr funktionieren, kann er die Homöostase seines Ionen-Haushaltes nicht mehr kontrollieren. Änderungen der Ionenkonzentrationen im Körper können nicht mehr ausgeglichen werden. Durch das Essen der Banane führt Jochen sich enorme Mengen an Kalium-Ionen zu, die er nicht mehr über die Nieren ausscheiden kann. Es kommt zu einem enormen Anstieg der extrazellulären Kalium-Konzentration. Dadurch werden die Nerven und Muskeln leichter erregbar, lassen sich aber auch nach einiger Zeit nicht mehr erregen. Dies kommt durch die Erhöhung des Ruhemembranpotenzials (Ruhemembranpotenzial überwiegend von Kalium-Ionen getragen) zustande. Spannungsabhängige Natrium-Kanäle können leichter erregt werden (spontanes Feuern von peripheren Neuronen!), schaffen es jedoch nach Öffnung nicht mehr in den geschlossen aktivierbaren Zustand zu switchen (erklärt die Muskelschwäche)! Wäre Jochen nicht in das Krankenhaus gegangen, hätte ihn die schlimmste Folge der erhöhten Kalium-Konzentration (Hyperkaliämie) wohl das Leben gekostet. Durch die immer schlechter werdende Erregbarkeit der Natrium-Kanäle (geschlossen inaktiv) kann das Herz seine Erregung vom Vorhof nicht mehr zum Ventrikel weiter leiten. Die Folge wäre ein totaler AV-Block mit resultierendem Kammerflimmern.

1.8 Übungsaufgaben

- 1. Welche Formeln haben die Verbindungen, die aus Mg und
 - a) Chlor
 - b) Sulfat-Anion (Anion von H₂SO₄)
 - c) Stickstoff (Verbrennung an Luft)
 - d) lod
 - e) Phosphat-Anion (Anion von H₃PO₄)
 - f) Sauerstoff (Verbrennung an Luft)
- 2. Wie viel Mol und wie viel Moleküle sind enthalten in 30.0 g
 - a) CH₄
 - b) NH₃
 - c) H₂
 - d) H₂O
 - e) CCI₄
- 3. Gleichen Sie die folgenden Reaktionsgleichungen aus:

a) Al + HCl
$$\longrightarrow$$
 AlCl₃ + H₂

b)
$$TiCl_4 + H_2O \longrightarrow TiO_2 + HCI$$

c)
$$Cu_2S + Cu_2O \longrightarrow Cu + SO_2$$

d)
$$B_2O_3 + C + Cl_2 \longrightarrow BCl_3 + CO$$

4. Zeichnen/erklären Sie die Geometrien der folgenden Moleküle und geben Sie ggf. die Partialladungen an (Dipol?):

$$SO_4^{2-}$$
, $AICI_3$, CCI_4 , AsF_5 , IBr_2^- , $CdBr_2$, CIO_3^- , PO_4^{3-} , N_3^- , H_3O^+ , $CIOCI$, HCN , SO_2 , XeO_3 , CH_4

- 5. Welches Volumen haben 1 mol Stickstoff (ideal, gasförmig) bei 60°C und 200 kPa?
- 6. Welches Volumen haben 5 g Helium (ideal, gasförmig, 4 $\frac{g}{mol}$) bei -5° C und 40 Pa?
- 7. Geben Sie die Elektronenkonfiguration von Stickstoff, Bor, Aluminium, Natrium, Beryllium, Wasserstoff, Eisen, Zirkon, Blei, Argon, Helium und Schwefel an.

2 Das chemische Gleichgewicht

Bei vielen chemischen Reaktionen werden die Edukte (Ausgangsstoffe) nicht vollständig zu Produkten umgesetzt. Die Reaktion läuft dann nur teilweise und zu Anteilen auch in die entgegengesetzte Richtung ab. Das liegt daran, dass die Triebkräfte der Reaktion nicht für einen vollständigen Umsatz ausreichen (z.B. instabile Produkte). Bei solchen Reaktionen stellt sich ein chemisches Gleichgewicht ein. Das heißt, dass nach ausreichender Zeit Hinund Rückreaktion mit gleicher Geschwindigkeit ablaufen (dynamischer Gleichgewichtszustand).

Um zu quantifizieren wie viel Produkt und wie viel Edukt im Gleichgewichtszustand vorliegen, definiert man die Gleichgewichtskonstante. Diese geht aus dem Massenwirkungsgesetz hervor. Um dieses aufstellen zu können, benötigt man zuerst einmal die Geschwindigkeitsgesetze für die Hin- und Rückreaktion. Diese setzen sich multiplikativ aus den Konzentrationen der jeweiligen Edukten (bei der Rückreaktion sind die Produkte der Hinreaktion die Edukte) und einer Reaktionsspezifischen Geschwindigkeitskonstante zusammen.

Beispiel:
$$A_{2(q)} + B_{2(q)} \rightleftharpoons 2 AB_{(q)}$$

Geschwindigkeit der Hinreaktion: $v_{Hin} = k_{Hin} \cdot [A_2][B_2]$

Geschwindigkeit der Rückreaktion: $v_{\text{Riick}} = k_{\text{Riick}} \cdot [\text{AB}]^2$

Fangen $A_{2\,(g)}$ und $B_{2\,(g)}$ an miteinander zu reagieren und es wurde noch kein AB gebildet, so dominiert die Hinreaktion. Hat sich nach einiger Zeit ein Gleichgewicht eingependelt, so gilt

$$v_{\mathsf{Hin}} = v_{\mathsf{R\"uck}}$$

$$k_{\mathsf{Hin}} \cdot [\mathsf{A}_2][\mathsf{B}_2] = k_{\mathsf{R\"uck}} \cdot [\mathsf{AB}]^2$$

Stellt man diese Gleichung entsprechend um, ergibt sich das Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{[\mathsf{AB}]^2}{[A_2][B_2]} = \frac{k_{\mathsf{Hin}}}{k_{\mathsf{R\"{u}ck}}} = K_{\mathsf{c}}$$

 $K_{\rm c}$ wird als die Gleichgewichtskonstante definiert. Man kann sich merken, dass im Zähler die Konzentrationen der Produkte und im Nenner die der Edukte miteinander multipliziert werden. So kann man das allgemeine Massenwirkungsgesetz aufstellen:

$$\mathbf{A}_a + \mathbf{B}_b + \dots \Longrightarrow \mathbf{Y}_y + \mathbf{Z}_z + \dots$$
$$\frac{[\mathbf{Y}]^y \cdot [\mathbf{Z}]^z \cdot \dots}{[\mathbf{A}]^a \cdot [\mathbf{B}]^b \cdot \dots} = K$$

Ein anschauliches Beispiel für eine solche Reaktion liefert der Apfelkrieg (publiziert von Dickerson und Geis). Ein alter Mann und ein Junge werfen gegenseitig Äpfel über einen Zaun.

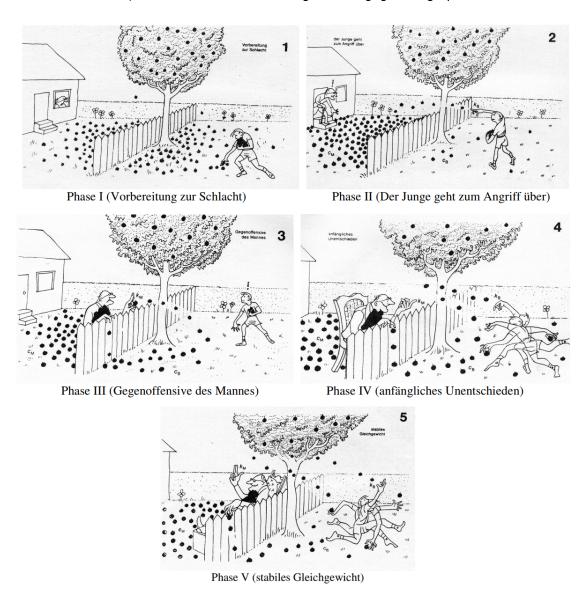


Abbildung 10: Der Apfelkrieg veranschaulicht das chemische Gleichgewicht in seinen verschiedenen Phasen ⁷

Der Junge kann schneller Äpfel vom Boden aufheben und dadurch mehr Äpfel werfen. Nach kurzer Zeit muss er weite Wege gehen um noch Äpfel zu finden, da die Konzentration der Äpfel im Garten kleiner wird. Der Alte hat bald mehr Äpfel im Garten und muss keine weiten Wege gehen um an Äpfel zu gelangen. Dafür kann er die Äpfel nicht so schnell vom Boden aufheben.

Der Junge wird es nie schaffen alle Äpfel aus seinem Garten zu entfernen, nach einiger Zeit stellt sich ein Gleichgewicht ein (Anzahl der Äpfel auf jeder Seite bleibt konstant), da beide

⁷http://www.bhbrand.de/downloads/11chemischesgleichgewicht.pdf

in der gleichen Zeit die gleiche Anzahl Äpfel über den Zaun werfen.

Die Patt-Situation ist ein Gleichgewicht zwischen 2 unterschiedlichen Apfel-Wurf-Prozessen. Wichtig ist, dass der Prozess des Werfens auch im Gleichgewicht nicht aufhört. Nur die Zahl der Äpfel pro Seite bleibt konstant.

Genauso wie beim Apfelkrieg hören auch chemische Reaktionen im Gleichgewichtszustand, auch wenn dem so scheint, nicht auf zu reagieren. Vielmehr laufen die Hin- und Rückreaktion gleich schnell ab.

2.1 Die Gleichgewichtskonstante $K_{\rm c}$

 $K_{\rm c}$ formuliert das Massenwirkungsgesetz mit Hilfe der Stoffmengenkonzentrationen (mol/l) im Gleichgewicht und macht eine Aussage über die Richtung und Verteilung einer Reaktion

 $K_c < 1$ GG liegt bei den Edukten (linke Seite)

 $K_c = 1$ GG ist auf beiden Seiten gleich verteilt

 $K_c > 1$ GG liegt bei den Produkten (rechte Seite)

Reaktion möchten sich immer auf ihren K_c -Wert einstellen und wenn dies nicht der Fall ist, ändert sich so lange etwas an den Konzentrationen der Reaktanden bis sich K_c eingestellt hat.

2.2 Die Gleichgewichtskonstante K_p

Auch für Gasreaktionen lässt sich das Massenwirkungsgesetz aufstellen. Man rechnet hier nicht mit den Konzentrationen sondern mit den Partialdrücken der einzelnen Reaktanden.

$$\frac{p(\mathsf{Y})^{\mathsf{y}} \cdot p(\mathsf{Z})^{\mathsf{z}} \cdot \dots}{p(\mathsf{A})^{\mathsf{a}} \cdot p(\mathsf{B})^{\mathsf{b}} \cdot \dots} = K_{\mathsf{p}}$$

2.3 Enthalpie - Exotherme und Endotherme Reaktionen

Mit Hilfe der Enthalpie stellt man fest, ob eine Reaktion exotherm oder endotherm abläuft:

 $\Delta H < 0$ exotherme Reaktion, Energie wird abgegeben

 $\Delta H > 0$ endotherme Reaktion, Energie wird aufgenommen

Näherungsweise (bei konstantem Druck) ist die Enthalpie nichts anderes als die Reaktionswärme. Wird Wärme abgegeben (z.B. Feuer) handelt es sich um eine exotherme Reaktion. Muss man jedoch konstant Wärme zuführen (z.B. Bunsenbrenner) läuft die Reaktion endotherm ab.

2.4 Das Prinzip des kleinsten Zwangs

Nach Le Chatelier weicht ein System im Gleichgewicht äußeren Zwängen in Form einer neuen Gleichgewichtsverteilung (NICHT Gleichgewichtskonstanten) aus! K bleibt konstant, sofern die Temperatur konstant bleibt!

Konzentrationsänderungen:

Verändert sich die Konzentration eines oder mehreren Reaktanden, so reagiert der so entstandene Überschuss so lange ab, bis sich das System wieder im Gleichgewicht befindet. Gibt man also z.B. mehr Edukt zu einer Gleichgewichtsreaktion hinzu, so entsteht mehr Produkt.

Druckänderungen:

Tritt nur bei Gasreaktionen auf! Bei einer Druckerhöhung verlagert sich das Gleichgewicht auf die Seite mit dem geringeren Anteil an Gasmolekülen und bei Druckerniedrigung auf die Seite mit den meisten Gasmolekülen.

Temperaturänderungen:

Bei Temperaturerhöhung wird die endotherme Reaktionsrichtung, bei Temperaturerniedrigung die exotherme Reaktionsrichtung bevorzugt.

Katalysator-Wirkung:

Ein Katalysator beschleunigt die Einstellung des Gleichgewichts und hat sonst aber KEINEN Einfluss auf die Lage dessen!

2.5 Das Löslichkeitsprodukt von Salzen

Das Löslichkeitsprodukt K_L oder einfach L beschreibt das Löslichkeitsverhalten von Salzen. Hierbei wird L genau wie oben beschrieben aufgestellt.

$$AB_{(s)} \longrightarrow A_{(aq)}^{+} + B_{(aq)}^{-}$$

$$K_{c} = \frac{[A^{+}] \cdot [B^{-}]}{[AB]}$$

Die Konzentration eines Feststoffes kann als Konstant (= 1) angesehen werden und somit mit K_c verrechnet werden!

$$K_{\mathsf{L}} = [\mathsf{A}^+] \cdot [\mathsf{B}^-]$$

Ist L sehr groß, so ist das Salz gut löslich (z.B. NaCl). Ist L sehr klein, so ist das Salz sehr schlecht löslich (z.B. ein Stein ③)

2.6 Übungsaufgaben

- 1. Formulieren Sie das Massenwirkungsgesetz (MWG) der folgenden Reaktionen. Auf welche seite wird das Gleichgewicht bei Druckerhöhung/Druckerniedrigung jeweils verschoben?
 - a) $2 H_2 S_{(g)} + C H_{4(g)} \Longrightarrow C S_{2(g)} + 4 H_{2(g)}$
 - b) $C_{(s)} + CO_{(g)} \rightleftharpoons 2CO_{(g)}$

(Boudouard-Gleichgewicht)

- c) $2 Ag_2O_{(s)} \iff 4 Ag_{(s)} + O_{2(g)}$
- 2. Für die Reaktion

$$\text{NiO}_{(\text{s})}$$
 + $\text{CO}_{(\text{g})}$ \Longrightarrow $\text{Ni}_{(\text{s})}$ + $\text{CO}_{2(\text{g})}$ ist $K_{\text{c}}=4.54\cdot10^3$ bei 936 K und $K_{\text{c}}=1.58\cdot10^3$ bei 1125 K

- a) Ist die Reaktion exo- oder endotherm?
- b) Wie wird das Gleichgewicht beeinflusst, wenn:
 - I Die Temperatur gesenkt wird?
 - II Der Druck erniedrigt wird?
 - III NiO_(s) hinzugesetzt wird?
 - IV CO_(g) entfernt wird?
 - V CO_{2(g)} entfernt wird?
- 3. Die Reaktion

$$2\,H_2S_{(g)}+CH_{4(g)} \Longleftrightarrow CS_{2(g)}+4\,H_{2(g)}$$

ist von links nach rechts endotherm.

- a) Wie wird das Gleichgewicht beeinflusst, wenn:
 - I Die Temperatur erhöht wird?
 - II Der Druck erhöht wird?
 - III H₂S_(g) hinzugesetzt wird?
 - IV CS_{2(q)} entfernt wird?
 - V ein Katalysator eingebracht wird?
- 4. Formuliere das Löslichkeitsprodukt für:
 - a) NaCl
 - b) Ag₂Cr₂O₄
 - c) PbCrO₄
- 5. Eine bei 298 K gesättigte Lösung von Ba(IO_3) $_2$ enthält $5.5 \cdot 10^{-4} \ \frac{\text{mol}}{\text{I}}$ an IO_3^- -lonen. Wie groß ist K_L ?

3 Säuren und Basen

Was ist eine Säure, was ist eine Base? Im täglichen Leben begegnen wir ständig Säuren und Basen und der Säuren- und Basenchemie, wie etwa Zitronensaft, Essig, Natron und Backpulver zum Backen oder auch Brausepulver (in der Regel Zitronensäure oder Weinsäure mit Natron, die Stoffe reagieren im Wasser u.a. zu CO₂). Aber auch im biologischen Kontext spielen Säuren und Basen und die daraus entstehenden Puffersysteme eine extrem wichtige Rolle – egal ob es sich um Proteine handelt oder um die Ökologie eines Moores.

In der Geschichte der Chemie gab es viele Theorien, um die Vorgänge bei Säure-Basen-Reaktionen zu beschreiben und zu erklären. In eurer Vorlesung werden die wohl wichtigsten abgehandelt. Zum Lernen seien euch die Kapitel 17 (Säuren und Basen), 18 (Säure-Base-Gleichgewichte) und Abschnitt 14.4 (über Arrhenius) im Mortimer wärmstens ans Herz gelegt.

3.1 Arrhenius-Konzept

Svante Arrhenius entwickelte die älteste hier gebrauchte Definition für Säuren und Basen 1887. Es basiert auf der Dissoziation chemischer Verbindungen in Wasser. Er definierte eine Säure als einen Stoff, der in wässriger Lösung **Protonen (H*-Ion (aq))** bildet. Diese binden an eines der freien Elektronenpaaren des Sauerstoffatoms eines Wassermoleküls, so dass die H*-Ionen als H₃O* (Oxoniumion) oder mit weiteren Wassermolekülen koordiniert vorliegen (H₅O₂*, H₉O₄*). Zur Verinfachung schreibt man meistens nur H*. Eine Base ist definiert als ein Stoff, der in wässrigem Milieu **Hydroxidionen (OH***) bildet. Somit liegen sowohl Säuren als auch Basen in Wasser als Ionen vor, wobei beide nicht zwingend komplett dissoziieren müssen, bedeutet: ausschließlich als Ion vorliegen. Liegt eine Säure/Base nur teilweise dissoziiert vor, spricht man von einer schwachen Säure/Base oder einem schwachen Elektrolyten. Bei der Neutralisation von Säure und Base bildet sich aus H* und OH** Wasser.

Der große Nachteil an dieser Definition ist, dass alle Reaktionen auf wässrige Lösungen beschränkt sind und andere Lösungsmittel, wie etwa Aceton, völlig außen vor gelassen werden.

3.2 Brønsted-Lowry-Konzept

Dieses Problem wurde mit einem neuen Konzept umgangen, dass Johannes Brønsted und Thomas Lowry 1923 unabhängig voneinander entwickelt haben. Nach ihnen ist eine Säure eine Substanz, die Protonen abgibt, also ein **Protonen-Donator** (H⁺-**Donator**). Eine Base ist im Gegensatz dazu eine Substanz, die Protonen aufnehmen kann, sprich: ein **Protonen-Akzeptor** (H⁺-**Akzeptor**). Eine Säure-Basen-Reaktion ist somit die Übergabe von Protonen einer Säure an eine Base und nicht, wie bei Arrhenius, eine Reaktion zwischen H+- und OH–lonen. Bei der Abgabe eines Protons bildet sich die **konjugierte Base** der Säure, bei der Aufnahme eines Protons bildet sich die **konjugierte Säure** einer Base. Man spricht auch von

einem konjugierten Säure-Base-Paar.

Säure +
$$H_2O \longrightarrow \text{konjugierte Base} + H_3O^+$$

z.B. $HCI + H_2O \longrightarrow CI^- + H_3O^+$
Base + $H_2O \longrightarrow \text{konjugierte Säure (BaseH)} + OH^-$
z.B. $CI^- + H_2O \longrightarrow HCI + OH^-$

Zum Beispiel: Reaktionen in wässriger Lösung – Reaktionspartner ist hier also Wasser, oben: HCl gibt ein Proton an Wasser ab, es bildet sich die konjugierte Base Cl⁻, unten: Cl⁻ nimmt als Base ein Proton von Wasser auf, es bildet sich die konjugierte Säure HCl, HCl und Cl⁻ bilden somit ein konjugiertes Säure-Base-Paar. Als Reaktionspartner fungiert in beiden Fällen Wasser, das einerseits als Base ein Proton aufnehmen kann zu H₃O⁺, andererseits als Säure ein Proton abgeben kann zu OH⁻

Es gibt Moleküle und Ionen, wie etwa Wasser, die sowohl Protonen aufnehmen als auch abgeben können. Diese nennt man **amphoter** (auch amphiprotisch). Beispiele sind dafür unter anderem Wasser, Ammoniak und Ionen mehrprotoniger Säuren, wie etwa der Phosphorsäure.

$$H_2PO_4^- + H^+ \longrightarrow H_3PO_4$$

 $H_2PO_4^- \longrightarrow H^+ + HPO_4^{2-}$

3.3 Säure-Base-Gleichgewichte

Säure-Base-Reaktionen sind in der Regel Gleichgewichtsreaktionen.

3.3.1 Das Ionenprodukt des Wassers, pH und pOH

Wasser liegt niemals nur als H₂O vor, sondern dissoziiert aufgrund seiner Amphoterie zu einem gewissen Anteil zu H₃O⁺ und OH⁻. Dies wird als die **Eigendissoziation des Wassers** bezeichnet.

$$\begin{array}{ccc} 2\,H_2O & \xrightarrow{K} & H_3O^+ + OH^- \\ \text{Eigendissoziation des Wassers} \end{array}$$

Das Gleichgewicht liegt dabei stark auf der linken Seite. Die Gleichgewichtskonstante K, welche über das Massenwirkungsgesetz beschrieben wird, weißt daher einen sehr kleinen Zahlenwert auf. Reines Wasser weist bei 25° C eine Konzentration an ${\rm H_3O^+}$ und ${\rm OH^-}$ von $1.0 \cdot 10^{-7}$ $\frac{\rm mol}{\rm L}$. In der Praxis wird, da die Konzentration des Wassers näherungsweise konstant bleibt, das lonenprodukt des Wassers verwendet ($K_{\rm W}$), welches die quadratische Konzentration des Wassers ($c^2({\rm H_2O})$) beinhaltet.

$$K = \frac{c(\mathrm{H}^+) \cdot c(\mathrm{OH}^-)}{c^2(\mathrm{H}_2\mathrm{O})}$$

Beschreibung der Gleichgewichtskonstante K durch das MWG, mit $c({\rm H_2O})=55.1~{\rm \frac{mol}{I}}$

$$K_{\rm W} = K \cdot c^2({\rm H_2O}) = c({\rm H^+}) \cdot c({\rm OH^-})$$
 Definition des Ionenprodukts des Wassers

Das **lonenprodukt des Wassers**, ist somit Produkt aus der Konzentration von c(H3O+) und c(OH-). Bei $25^{\circ}C$ hat es den Zahlenwert $K_{W}=1.0\cdot 10^{-14}~\frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2}$, da H⁺- und OH⁻-lonen wie bereits erwähnt jeweils in einer Konzentration von $1.0\cdot 10^{-7}~\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ vorliegen. Um derartige Zahlenwerte und Potenzen besser handhaben zu können, wurde dieser Zusammenhang mathematisch linearisiert und der **pH-Wert** als zweckmäßige Größe eingeführt. Der pH-Wert ist der negative dekadische Logarithmus der Konzentration an H⁺-lonen ($c(H^+)$). Das Pendant für die Konzentration der Hydroxidionen ($c(OH^-)$) wird als pOH bezeichnet.

$$p \mathbf{H} = - \mathrm{lg} \left(\frac{c(\mathbf{H}^+)}{\mathrm{mol} \ \mathbf{L}^{-1}} \right)$$
 Definition des pH-Werts

Reines Wasser ist als **neutral** definiert und weist somit einen pH-Wert von 7 auf. Durch Zugabe von Säuren wird die Konzentration der H⁺-lonen erhöht, wodurch sich eine pH-Wert < 7 einstellt. Derartige Lösungen werden als **sauer** bezeichnet. Die Zugabe von Basen erhöht die Konzentration an OH⁻-lonen und senkt aufgrund des chemischen Gleichgewichts somit die Konzentration der H⁺-lonen. Es resultiert ein pH-Wert > 7. Diese Lösungen werden als **basisch** bezeichnet. Da es sich um eine dekadische - logarithmische Skala handelt bedeutet eine Erhöhung des pH-Werts um eins eine Verzehnfachung der Konzentration an H⁺.

3.4 Die Stärke von Brønsted-Säuren und -Basen

Um die Stärke einer Säure qualitativ abschätzen zu können, gilt es, die Gleichgewichtslage des Dissoziationsprozesses und somit die Säurekonstante abzuschätzen. Hierfür ist es zweckmäßig, die Stabilität der konjugierten Base A- zu beurteilen, denn je stabiler die konjugierte Base desto geringer ist ihre Basizität.

$$HA \stackrel{KS}{\rightleftharpoons} A^- + H^+$$

Prinzipiell gilt:

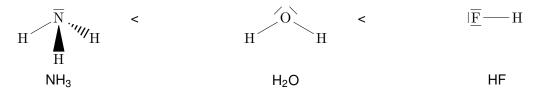
- je stärker die Säure, desto schwächer die konjugierte Base
- je größer ein Atom, desto besser ist dieses in der Lage negative Ladung zu stabilisieren
- je elektronegativer ein Atom, desto besser ist dieses in der Lage negative Ladung zu stabilisieren

Die Säurestärke nimmt somit innerhalb einer Gruppe zu:

HF < HCl < HBr < HI

 $H_2O < H_2S < H_2Se$

Die Säurestärke nimmt somit innerhalb einer Periode zu:



Elektronenziehende Atome/Gruppen, welche an das Atom, das das acide H-Atom trägt, gebunden sind, stabilisieren ebenfalls die negative Ladung und erhöhen somit die Acidität. Elektronenschiebende Atome/Gruppen (Donoren) bewirken das Gegenteil. Beispiele: Trifluoressigsäure ist acider als Essigsäure:

$$_{\mathrm{F_{3}C}}^{\mathrm{O}}$$
 OH $_{\mathrm{H_{3}C}}^{\mathrm{O}}$ OH

Hypochlorige Säure (HOCI) ist acider als hypobromige Säure (HOBr) Die Quantität derartiger Atome ist ebenfalls ein Kriterium. Je mehr elektronenziehende Gruppen an das, das acide H-Atom tragende Atom gebunden sind, desto besser wird eine negative Ladung stabilisiert und desto acider die Verbindung.

Perchlorsäure (HOCl₄) > Chlorsäure (HOCl₃) > Chlorige Säure (HOCl₂) > Hypochlorige Säure (HOCl)

Phosphorsäure (H3PO4) ist acider als phosphorige Säure (H3PO3)

Wichtig ist auch, dass Lösungsmittel einen **nivellierenden Effekt** haben - die Wirkung von Säuren oder Basen, die stärker als das Lösungsmittel sind, wird auf die Kapazität des Lösemittels beschränkt. Löst man eine Säure oder Base in Wasser, kann die entstehende Lösung nicht saurer oder basischer als Wasser sein. Dahinter steht, dass die jeweilige Säure oder Base sofort mit dem Wasser reagiert und nur noch als schwache konjugierte Base/Säure vorliegt und die messbare saure oder basische Wirkung von H⁺ oder OH⁻ abschwächt. Somit wirken alle Säuren, die stärker sind als Wasser, in Wasser doch gleich sauer. Gleiches gilt für Basen, die stärker als Wasser sind.

Weiter oben wurde besprochen, dass HI eine stärkere Säure als HBr ist und HBr eine stärkere als HCl. Da alle drei in Wasser komplett dissoziiert vorliegen, kann man diesen Unterschied, aufgrund des nivellierenden Effekts von Wasser, in Wasser nicht nachweisen.

Um die Stärke von Säuren bzw. Basen quantitativ zu beurteilen wird diese ist über ihre Gleichgewichtskonstanten für eine Reaktion mit einem bestimmten Reaktionspartner definiert. Für wässrige Systeme ist Sie somit über die Dissoziation in Wasser unter der Bildung von Oxonium-Ionen definiert.

$$HA + H_2O \stackrel{K}{\Longrightarrow} A^- + H_3O^+$$

$$K = \frac{c(\mathbf{H}^+) \cdot c(\mathbf{A}^-)}{c(\mathbf{H}_2\mathbf{O}) \cdot c(\mathbf{H}_2\mathbf{A})}$$

Die Konzentration des Wassers in Wassers beträgt näherungsweise $55.5~\frac{\text{mol}}{\text{l}}$. Durch Multiplikation mit K erhält man $K \cdot 55.5~\frac{\text{mol}}{\text{l}}$. Diesen Ausdruck kann man zu einer neuen Konstante zusammen fassen und erhält die Säurekonstante K_{S} . Sie gibt an welcher Anteil der eingebrachten Säuremoleküle in wässrigen Systemen dissoziiert vorliegt.

$$HA \stackrel{K_S}{\Longrightarrow} A^- + H^+$$

$$K_{\mathsf{S}} = \frac{c(\mathsf{H}^+) \cdot c(\mathsf{A}^-)}{c(\mathsf{H}\mathsf{A})}$$

Für Basen lässt sich analog eine Basenkonstante K_{B} deffinieren:

$$B^- + H_2O \rightleftharpoons BH + OH^-$$

$$K_{\mathsf{S}} = \frac{c(\mathsf{OH}^-) \cdot c(\mathsf{BH})}{c(\mathsf{B}^-)}$$

Der negative dekadische Logarithmus der Säure-/Basekonstante liefert den p K_S bzw. den p K_B . Zusammenhang zwischen Säure und konjugierte Base:

$$\mathrm{p}K_\mathrm{S} + \mathrm{p}K_\mathrm{B} = \mathrm{p}K_\mathrm{W} = 14$$

Um mit Hilfe des $K_{\rm S}$ - und $K_{\rm B}$ -Werts den pH der Lösung einer Säure oder Base zu berechnen, muss man einige weitere Umformungen durchführen. Gibt man eine schwache Säure zu Wasser, dissoziiert sie zu ihrem Ion und Protonen, jeweils mit der Konzentration x. Wir betrachten hier den Fall einer einprotonigen Säure, bei der pro Anion ein Proton entsteht. Bei mehrprotonigen Säuren muss man das dementsprechend anpassen. Die Konzentration der nicht dissoziierten Säure entspricht dann der Anfangskonzentration bzw. der Gesamtstoffmengenkonzentration c_0 verringert um x ($c_0 - x$). Diese Werte kann man in die Definition des $K_{\rm S}$ -Wertes einsetzen. Nach Umformung erhält man eine quadratische Gleichung, die man für x lösen kann. Da es sich um eine Konzentrationsangabe ($c(A^-)$ bzw. $c(H^+)$) handelt, ist für uns nur die positive Lösung relevant. Der negative dekadische Logarithmus der Lösung ist der

gesuchte pH.

$$\begin{split} K_{\rm S} &= \frac{c({\rm H}^+) \cdot c({\rm A}^-)}{c({\rm HA})} = \frac{x^2}{c_0 - x} \\ x &= c({\rm H}^+) = -\frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4}K_{\rm S}^2 + K_{\rm S}c_0} \\ {\rm pH} &= -{\rm lg}(x) \end{split}$$

Bei schwachen Säuren ist nur ein geringer Anteil dissoziiert sodass man annehmen kann, dass $c_0 \approx c_0 - x$ gilt. Somit vereinfacht sich der Term $K_{\mathsf{S}} = \frac{x^2}{c_0 - x}$ von oben zu $K_{\mathsf{S}} = \frac{x^2}{c_0}$. Umstellen und logarithmieren (negativ) ergibt dann:

$$x = c(\mathbf{H}^+) = \sqrt{K_{\mathsf{S}} \cdot c_0} = (K_{\mathsf{S}} \cdot c_0)^{\frac{1}{2}}$$

$$\mathsf{pH} = -\mathsf{lg}\left((K_{\mathsf{S}} \cdot c_0)^{\frac{1}{2}}\right)$$

$$= \frac{1}{2} \cdot -\mathsf{lg}(K_{\mathsf{S}} \cdot c_0)$$

$$= \frac{1}{2} \cdot (\mathsf{p}K_{\mathsf{S}} - \mathsf{lg}(c_0))$$

Analog dazu kann man den pOH einer schwachen Base mit folgender Formel berechnen (pH wird durch pOH ersetzt, pKS durch pKB). über pOH + pH = 14 kann man den pH berechnen.

$$\mathsf{pOH} = \frac{1}{2} \cdot (\mathsf{p}K_\mathsf{B} - \mathsf{lg}(c_0))$$

Starke Säuren liegen in wässriger Lösung vollständig dissoziiert vor. Damit gilt $c_0 = c(\mathrm{H}^+)$ und der pH-Wert berechnet sich somit als der negative dekadische Logarithmus der Elektrolytkonzentration c_0 .

$$pH = -\lg(c_o) = -\lg(c(H^+)) = c(HA)$$

Starke Elektrolyte sind in Wasser vollständig dissoziert. NaOH liegt in Wasser nur als Na⁺ und OH⁻ vor, HCl nur als H⁺ und Cl⁻. Bei ihnen kann man den pH bzw. pOH über die Endkonzentration der zugegebenen Säure/Base berechnen.

pH-Wert einer 0,01 M HCl-Lösung: pH =
$$lg(0.01 \text{ M / M}) = 2$$

pH-Wert einer 0,01 M NaOH-Lösung: pOH = $lg(0.01 \text{ M / M}) = 2$
da pOH + pH = $14 \rightarrow$ pH = $14 -$ pOH = 12

Schwache Elektrolyte, etwa Essigsäure (CH₃COOH) sind in Wasser dagegen nicht komplett dissoziiert und gelöste Moleküle stehen im Gleichgewicht mit ihren Ionen. Essigsäure liegt in Wasser als CH₃COOH als auch als Acetat (CH₃COO⁻) vor. Aus diesem Grund entspricht die Menge an zugegebener Essigsäure nicht der Menge an neu entstehenden Protonen im Wasser und man kann den pH der Lösung nicht so einfach berechnen wie bei starken Elektrolyten wie Salzsäure oder Natriumhydroxid.

Um den pH der Lösung eines schwachen Elektrolyts zu berechnen, muss man berücksichtigen, zu welchem Grad er im Wasser dissoziiert vorliegt. Dies wird durch den Dissoziationsgrad α beschrieben. Weiterhin kann man über eine abgewandelte Form des Massenwirkungsgesetzes, analog zur Formulierung des Ionenprodukts des Wassers, den pH berechnen. Dazu wird die Konzentration des Wassers in die Gleichgewichtskonstante miteinbezogen und diese erhält den Namen Säuredissoziationskonstante $K_{\rm S}$ oder für Basen Basendissoziationskonstante $K_{\rm B}$. Für ${\rm H_3O^+}$ wird in der Formulierung von $K_{\rm S}$ vereinfachend ${\rm H^+}$ geschrieben.

Dissoziationsgrad α :

$$\alpha = \frac{c(\mathbf{A}^-)}{c(\mathbf{H}\mathbf{A})}$$

z.B. (c_0 : Gesamtstoffmengenkonzentration des schwachen Elektrolyten):

$$\alpha = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c_0(\text{CH}_3\text{COOH})}$$

3.5 Weiterführende Säure-Base-Konzepte

Außer dem Arrhenius- und dem Brønstedt-Lowry-Konzept gibt es noch weitere Modelle, um die Reaktionen von Säuren und Basen zu beschreiben. In eurer Vorlesung werdet ihr euch allerdings vor allem mit den hier vorgestellten beschäftigen. Ein weiteres kurz behandeltes ist das Lewis-Konzept. Säuren sind darin als Elektronenpaar-Akzeptoren definiert und Basen als Elektronenpaar-Donatoren. Dadurch werden die Begriffe unabhängig von Protonen und das Konzept kann auf viele weitere Reaktionen angewendet werden.

Weiterhin kann das klassische Säure-Base Konzept von Arrhenius auf weitere Lösungsmittel ausgeweitet werden. Eine Säure ist dabei eine Substanz, die das charakteristische Kation (in H₂O: H⁺) des Lösungsmittel bildet, eine Base bildet das charakteristische Anion (in H₂O: OH⁻). Beispielweise ist im Lösungsmittel Ammoniak (NH₃) NH₄Cl eine typische Säure, da sie in Ammoniak NH₄⁺ bildet. NaNH₂ bildet als typische Base NH₂⁻.

3.6 Indikatoren

Der pH-Wert einer Lösung kann sehr genau mittels eines (kalibrierten) pH-Meters bestimmt werden. Sollte man ein derartiges gerade nicht zur Hand haben, kann man auf Indikatoren zurück greifen, mit denen mehr oder weniger gut der pH-Wert eingeschätzt werden kann.

Indikatoren sind Farbstoffe, die Protonen aufnehmen oder abgeben können, also saure bzw. basische Eigenschaften haben. Bei der Aufnahme oder Abgabe eines Protons wird das Elektronensystem des Moleküls verändert (darüber lernt ihr in der organischen Chemie noch mehr) und dadurch die Farbe des Indikators. Ein Beispiel ist Bromthymolblau, dass unter pH = 6.0 gelb erscheint, über pH = 7.6 blau und dazwischen als Mischung von gelb und blau, also grün.

Im Alltag gibt es einige Beispiele für Indikatoren. Rotwein wird bei Zugabe von Säuren (etwa Zitronensaft) heller und der Streit, ob es Blaukraut oder Rotkohl heißt rührt genau von der gleichen Eigenschaft her. Kocht man ihn mit sauren Zutaten wie Essig, erscheint die Speise rot, mit basischen Zutaten wie Natron eher bläulich.

Zusätzlich zu den einfachen Indikatoren, die nur bei einem pH-Wert die Farbe wechseln, gibt es auch Universalindikatoren. Das sind Mischungen aus vielen Indikatoren, so dass sich bei vielen pH-Werten die Farbe ein wenig verändert. Darauf basieren die üblichen Indikatorstreifen, die meist bei sehr niedrigen pH-Werten rot erscheinen und bei höheren pH-Werten ins blaue umschlagen.

3.7 Pufferlösungen

In einer wässrigen Lösung an Luft löst sich ständig Kohlenstoffdioxid, CO₂, und reagiert mit Wasser zu Hydrogencarbonat, H₂CO₃. Dieses wirkt als Säure und dissoziiert zu HCO₃⁻ und H⁺. Dadurch können wässrige Lösungen, die in Kontakt mit Luft aufbewahrt werden, über kurz oder lang ansäuern und halten ihren pH-Wert nicht konstant. Das hat teilweise fatale Folgen, im "biologischen Laboralltag" beispielsweise in der Zellkultur. Eukaryotische Zellen, aber auch Bakterien, reagieren teilweise extrem empfindlich auf Schwankungen des pH-Werts. Erschwerend kommt hinzu, dass beide saure Stoffwechselendprodukte abgeben, so dass sich das Kulturmedium sowieso ansäuert. Um dem entgegen zu wirken, kann man Pufferlösungen einsetzen. Das sind Lösungen, die auch bei Zugabe einer gewissen Menge von Säure oder Base den pH-Wert annähernd konstant halten. Wie sie das machen? Als Puffer setzt man eine schwache Säure mit ihrer konjugierten Base ein – beispielsweise Essigsäure und Acetat. Ist die Konzentration beider Spezies hoch genug, reagieren zugesetzte Säuren/Basen bzw. die durch sie gebildeten H⁺/OH⁻ mit dem Puffer und die Konzentration der H⁺/OH⁻ in der Lösung ändert sich nicht.

Wie berechnet man den pH einer Pufferlösung? Dafür kann man wieder auf das Massenwirkungsgesetz bzw. die Formulierung des $K_{\rm S}$ -Werts zurückgreifen. Man muss dafür lediglich wissen, wie hoch die Konzentration der Säure bzw. konjugierten Base in der wässrigen Lösung ist. Um den pH zu berechnen, kann man aus der Formulierung des $K_{\rm S}$ -Werts wie folgt die **Henderson-Hasselbalch-Gleichung** herleiten.

$$K_{S} = \frac{c(\mathbf{H}^{+}) \cdot c(\mathbf{A}^{-})}{c(HA)}$$

$$pK_{S} = -\lg(\frac{c(\mathbf{H}^{+}) \cdot c(\mathbf{A}^{-})}{c(HA)})$$

$$\begin{aligned} \mathsf{p}K_\mathsf{S} &= -\lg(c(\mathsf{H}^+)) - \lg(\frac{c(\mathsf{A}^-)}{c(HA)}) \\ \mathsf{p}\mathsf{H} &= \mathsf{p}K_\mathsf{S} + \lg(\frac{c(\mathsf{A}^-)}{c(HA)}) \end{aligned}$$

Aus der Gleichung lässt sich schließen, dass bei einem Verhältnis von 1:1 zwischen Säure und konjugierter Base der pH dem p K_S entspricht (da $\lg(1) = 0$). Durch Berechnungen kann man zudem zeigen, dass der Puffer am Besten im Bereich pH = p $K_S \pm 1$ puffert.

Mehrprotonige Säuren 3.8

Mehrprotonige Säuren haben mehrere deprotonierte Zustände. Beispiele sind Schwefelsäure oder Phosphorsäure (H_3PO_4). Die deprotonierten Zustände sind weniger sauer als die protonierten Spezien und für jeden Dissoziationsgrad kann ein K_S -Wert angegeben werden.

$$\begin{array}{c|c} |\overline{O}H & H \\ \downarrow & \downarrow \\ H\overline{\underline{O}} - P - \overline{\underline{O}}H & H\overline{\underline{O}} - P - \overline{\underline{O}}H \\ \downarrow & \downarrow \\ O \end{pmatrix}$$

Phosphorsäure, H₃PO₄

Phosphorige Säure, H₃PO₃



Schwefelsäure, H₂SO₄

Schweflige Säure, H₂SO₃

Salze schwacher Säuren und Basen

Wie bereits weiter oben besprochen, verhält sich die konjugierte Base einer schwachen Säure sich basisch und die konjugierte Säure einer schwachen Base sauer. Aus diesem Grund verhalten sich auch die jeweiligen Salze in Lösung basisch bzw. sauer. Für die Salze starker Säuren/Basen gilt das nicht, da ihre konjugierten Basen/Säuren nur sehr schwach sind. Gibt man beispielsweise Natriumacetat (NaCH₃COO) zu einer Lösung, reagiert das Acetat als Base, wohingegen Na+ weder basisch noch sauer reagiert, da es nur eine sehr schwache Säure ist. Ein weiteres Beispiel sind Salze mit dem Ammoniumion (NH₄⁺) - als Salz der schwachen Base Ammoniak reagiert es in Wasser sauer.

3.10 Titrationen und Titrationskurven

Eine Technik, die euch immer wieder in der Chemie begegnen wird, ist die Titration. Einer Probelösung wird tröpfchenweise ein Reagenz mit bekannter Konzentration zugegeben. Im Falle einer Säure-Base-Titration kann man dadurch etwa durch die Zugabe von Base zu einer sauren Lösung die Menge an vorliegender Säure bestimmen. Dafür muss man über ein pH-Meter oder einen zugegebenen Indikator den pH kontrollieren. Beispielsweise liegt bei der Titration einer starken Säure mit einer starken Base der pH am Äquivalenzpunkt genau bei 7. Der Äquivalenzpunkt ist der Punkt, an dem genau gleich viel Säure und Base in der Lösung sind. Somit kann man über die Menge an zugegebener Base bis zum Äquivalenzpunkt bestimmen, wie viel Säure vorliegt bzw. was für eine Konzentration diese hatte. Titriert man schwache Säuren mit starken Basen, schwache Säuren mit schwachen Basen oder auch mehrprotonige Säuren, verändert sich jeweils die Kurve, wodurch man Aussagen über die titrierten Stoffe treffen kann.

3.11 Übungsaufgaben

1. Identifizieren Sie alle Brønsted-Säuren und Basen:

a)
$$NH_3 + HCI \Longrightarrow NH_4^+ + CI^-$$

b)
$$H_2SO_4^- + CN^- \Longrightarrow HCN + SO_4^{2-}$$

c)
$$H_2PO_4^- + CO_3^{2-} \Longrightarrow HPO_4^{2-} + HCO_3^-$$

d)
$$H_3O^+ + HS^- \rightleftharpoons H_2S + H_2O$$

e)
$$N_2H_4 + HSO_4^- \implies N_2H_5^+ H_2O$$

f)
$$H_2O + NH_2^- \Longrightarrow NH_3 + OH^-$$

2. Folgende Gleichgewichte liegen alle auf der rechten Seite. Stellen Sie eine Liste einer aller Vorkommenden Brønsted-Säuren nach abnehmender Säurestärke auf. Stellen Sie eine entsprechende Liste für die Brønsted-Basen auf.

a)
$$H_3O^+ + H_2PO_4^- \implies H_3PO_4 + H_2O_4$$

b)
$$HCN + OH^- \rightleftharpoons H_2O + CN^-$$

c)
$$H_3PO_4 + CN^- \rightleftharpoons HCN + H_2PO_4^-$$

d)
$$H_2O + NH_2^- \Longrightarrow NH_3 + OH^-$$

3. Für welche der folgenden Kombinationen ist ein erheblicher Reaktionsablauf (über 50%) nach den Listen von Aufgabe 2. zu erwarten.

a)
$$H_3O^+ + CN^- \longrightarrow$$

b)
$$NH_3 + CN^- \longrightarrow$$

c)
$$HCN + H_2PO_4^- \longrightarrow$$

d)
$$H_3PO_4 + NH_2^- \longrightarrow$$

4. Ordnen Sie nach abnehmender Säurestärke:

5. Wie groß sind die Konzentrationen $c(H^+)$ und $c(OH^-)$ in folgenden Lösungen:

a)
$$0.015 \frac{\text{mol}}{1} \text{HNO}_3$$

b)
$$0.0025 \stackrel{\text{mol}}{\perp} Ba(OH)_2$$

6. Wie groß sind $c(H^+)$ und $c(OH^-)$ wenn:

a)
$$pH = 1.23$$

b)
$$pOH = 12.34$$

c)
$$pH = 10.92$$

d)
$$pOH = 0.16$$

- 7. Die Lösung einer schwachen Säure HX mit $c_0({\rm HX})=0.26~{\rm mol\over l}$ hat einen pH-Wert von 2.86. Wie groß ist die Säuredissoziationskonstante $K_{\rm S}$?
- 8. Dichloressigsäure (Cl_2HCCO_2H), eine einprotonige Säure, ist bei einer Konzentration von $0.20~\frac{mol}{l}$ zu 33% dissoziiert. Wie groß ist die Säuredissoziationskonstante?
- 9. Für Milchsäure ist $K_{\rm S}=1.5\cdot 10^{-4}~{\rm \frac{mol}{I}}$
 - a) Wie groß ist $c(\mathrm{H^+})$, wenn $0.16~\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{I}}$ Milchsäure in Lösung sind?
 - b) Wie viel Prozent der Milchsäure sind dissoziiert?
- 10. Eine Säure HX ist bei $c_0({\rm HX})=0.15~{\rm \frac{mol}{I}}$ zu 1.2% dissoziiert. Wie viel% sind bei $c_0({\rm HX})=0.03~{\rm \frac{mol}{I}}$ dissoziiert ?
- 11. Aus 0.028 mol einer schwachen Säure HX und 0.0070 mol NaX wurde eine Lösung mit einem Volumen von 200 ml hergestellt. Die Lösung hat pH = 3.66. Wie groß ist die Dissoziationskonstante $K_{\rm S}$ von HX ?

4 Elektrochemie

4.1 Redoxreaktionen

Mit den Säure-Base-Reaktionen gehören Redoxreaktionen zu den wichtigsten Reaktionstypen der Chemie (und somit auch in der molekularen Biologie). Statt Protonen (von Säure auf Base) werden hier Elektronen zwischen Atomen übertragen. Dabei wird ein Atom oxidiert (es gibt ein Elektron ab), während das andere reduziert wird (es nimmt ein Elektron auf). Da Elektronen (in der Chemie) nicht einfach "frei durch die Landschaft fliegen können", müssen diese beiden Prozesse immer gekoppelt sein.

Anschaulich ist dieser Elektronentransfer bei der Ausbildung einer Ionenbindung:

$$Na + 0.5 Cl_2 \longrightarrow NaCl$$

Nach der Reaktion ist Natrium einfach positiv und Chlor einfach negativ geladen. Folglich geht ein Elektron von einem Natrium-Atom auf ein Chlor-Atom über. (Energetisch begünstigt, da dann die Oktettregel erfüllt ist Kap. 1)

Schwieriger nachzuvollziehen wird es, wenn eine kovalente Bindung entsteht:

$$\frac{1}{2}$$
 H₂ + $\frac{1}{2}$ Cl₂ \longrightarrow HCl

Hier entstehen keine Ionen, und doch behauptet die Chemie, dass es sich hier um den gleichen Reaktionstyp handelt wie oben. Begründet wird das mit der Polarität der Bindung (Kap. 1): Das Chlor-Atom zieht aufgrund der höheren Elektronegativität das bindende Elektronenpaar näher zu sich, wodurch es eher einfach negativ und das Wasserstoff-Atom eher einfach positiv geladen ist. Um dies zu kennzeichnen wurden die Oxidationszahlen eingeführt: Sie geben an, wie stark ein Atom geladen wäre, wenn es alle (bindenden) Elektronenpaare, die zu ihm gezogen werden, für sich allein hätte.

Das Ermitteln der **Oxidationszahlen** lässt sich entweder durch Vergleich der Elektronegativitäten der an einer Verbindung beteiligten Atome oder aber durch ein paar (recht einfache) Regeln bewerkstelligen:

- 1. Elemente immer 0
- 2. Ionen immer ihre Ladung (Komplexionen: Summe der Atome)
- 3. Fluor: Immer -1 (Ausnahme: Element)
- 4. Alkalimetalle immer +1; Erdalkalimetalle immer +2 (Ausnahme: Element, Legierungen)
- 5. Sauerstoff immer -2 (Ausnahme: Element, Fluor-Verbindungen, Peroxide)
- 6. kovalente Element-Element-Bindungen: homolytische Teilung
- 7. Kovalente Bindungen zwischen verschiedenen Elementen: heterolytische Teilung, d.h. Bindungspartner mit der höheren EN bekommt alles
- 8. die minimale bzw. maximale Oxidationsstufe ist nie höher/niedriger als die Anzahl der verfügbaren Valenz-Elektronen

hierzu einige Beispiele:

- NH₃ Stickstoff bildet 3 Elektronenpaarbindungen zu 3 Wasserstoffatomen aus und ist elektronegativer als Wasserstoff. Daher wird dem Stickstoff für jede Bindung zu Wasserstoff das ganze Bindungselektronenpaar zugerechnet. Somit ergibt sich für Stickstoff die Oxidationszahl -III und für jedes der Wasserstoffatome die Oxidationszahl +I. Oder einfach: Wasserstoff in Verbindung mit Nichtmetall hat +I. Um auf die Gesamtladung 0 zu kommen, muss Stickstoff -III haben (da die 3 Wasserstoffatome zusammen auf +III kommen).
- H₂SO₄ Sauerstoff hat die Oxidationszahl –II, Wasserstoff die Oxidationszahl +I. In der Summe ergeben die Oxidationszahlen von Sauerstoff und Wasserstoff (4x –II) + (2x +I) = VI. Da aber reine Schwefelsäure neutral ist, muss der Schwefel die Oxidationszahl + VI besitzen.
- MnO₄ Der Sauerstoff im Permanganation hat die Oxidationszahl –II. Da 4 Sauerstoffatome vorhanden sind, ergibt sich eine Gesamt-Oxidationszahl von –VIII. Das Permanganation als Ganzes hat aber eine einfach negative Ladung. Daraus folgt, dass das Mangan die Oxidationszahl +VII erhält.

4.1.1 Aufstellen von Redoxgleichungen

Redoxgleichungen sind in der anorganischen Chemie von großer Bedeutung. Sie können beliebig komplex werden. Die Redoxgleichungen die im Biologie Studium thematisiert werden sind aber in aller Regel leicht zu bewältigen.

In der folgenden Beispielreaktion ist Permanganat das Oxidationsmittel, welches Chloridionen zum Chlor oxidiert. Es selber wird dabei zu Mn²⁺ reduziert. Umgekehrt sind die Chloridionen das Reduktionsmittel welches Permanganat zum Mn²⁺ reduziert. Dabei werden sie selber

zum Chlor oxidiert. Oxidierte und reduzierte Form eines Stoffes bilden ein Redoxpaar, also MnO₄⁻/Mn²⁺ und Cl⁻/Cl₂.

1. Ermitteln der Grundgleichung: Welche Stoffe reagieren wozu?

In einer Grundgleichung wird zunächst nur festgehalten zu welchen Produkten die eingesetzen Edukte reagieren. Aufschluss darüber geben die Versuchsbeobachtungen, Nachweisreaktionen für die entstandenen Stoffe und Erfahrung. Zu beachten ist, dass sich von allen Atomen (außer Sauerstoff und Wasserstoff; wird später ausgeglichen) gleich viele auf Edukt- und Produktseite befinden.

$$MnO_4^- + 2Cl^- \longrightarrow Mn^{2+} + Cl_2$$

2. Ermitteln der Oxidationszahlen

Die Oxidationszahlen aller am Elektronenaustausch beteiligten Atome werden ermittelt.

$$MnO_4^-$$
 (Mn: +VII; O: -II) + 2 Cl⁻ (-I) \longrightarrow Mn^{2+} (+II) + Cl₂ (0)

3. Aufstellen von Teilgleichungen für Oxidation und Reduktion

Zuerst wird geprüft, welcher Stoff durch Aufnahme von Elektronen oxidiert wird. Eine Oxidation ist daran zu erkennen, dass die Oxidationszahl des entsprechenden Atoms größer (positiver) wird (Elektronen (negativ geladen!) werden abgegeben). Eine Reduktion liegt dann vor, wenn die Oxidationszahl eines Atoms durch die Aufnahme von Elektronen kleiner (negativer) wird (Elektronenaufnahme). Bei der Aufstellung der Teilgleichungen werden zunächst nur die Stoffe berücksichtigt, deren Oxidationszahl sich ändert.

Oxidation: $2 \text{ Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_2$ (die Oxidationszahl von Cl erhöht sich von -I auf 0) Reduktion: $\text{MnO}_4^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}$ (die Oxidationszahl von Mn verringert sich von +VII auf +II)

4. Einfügen der übertragenen Elektronen

Bei der Oxidation werden nun auf der Produktseite die abgegebenen Elektronen ergänzt, bei der Reduktion auf der Produktseite die aufgenommenen.

Oxidation: $2 \text{ Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{ e}^-$ Reduktion: $\text{MnO}_4^- + 5 \text{ e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}$

5. Elektronenbilanz

Weil die Elektronen zur Reduktion des Oxidationsmittels (hier Permanganat) vom Reduktionsmittel (hier Chloridionen) stammen, muss die Anzahl der vom Oxidationsmittel aufgenommenen Elektronen und die Anzahl der von Reduktionsmittel gespendeten

Elektronen gleich sein. Daher multipliziert man beide Teilgleichungen in der Weise, dass die geschilderte Bedingung erfüllt ist.

Oxidation: $2 \text{ Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{ e}^- \text{ (mit 5 multiplizieren)}$

Reduktion: $MnO_4^- + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+}$ (mit 2 multiplizieren)

damit folgt:

Oxidation: $10 \text{ Cl}^- \longrightarrow 5 \text{ Cl}_2 + 10 \text{ e}^-$

Reduktion: $2 \text{MnO}_4^- + 10 \text{ e}^- \longrightarrow 2 \text{Mn}^{2+}$

6. Vereinen der beiden Teilgleichungen

Edukte und Produkte beider Teilgleichungen werden in einer Reaktionsgleichung zusammengefasst. Dabei können die Elektronen weggelassen werden, da ihre Anzahl auf der Edukt- und Produktseite gleich ist.

$$2 \text{ MnO}_4^- + 10 \text{ Cl}^- \longrightarrow 2 \text{ Mn}_2^+ + 5 \text{ Cl}_2$$

7. Ladungsbilanz

Da während einer chemischen Reaktion keine elektrischen Ladungen entstehen oder verloren gehen, muss die Summe der elektrischen Ladungen auf der Edukt- und der Produktseite gleich sein. Zum Ausgleich dieser Ladungen benutzt man die im Reaktionsmedium vorhandenen Ionen, also in sauren, wässrigen Lösungen H+ und in alkalisch, wässrigen Lösungen OH⁻-Ionen. Da sich in der bisherigen Reaktionsgleichung auf der Eduktseite 12 negative Ladungen und auf der Produktseite 4 positive Ladungen existieren, muss die Ladung noch ausgeglichen werden. Bsp. für saure wässrige Lösungen: Hier müssen zum Ladungsausgleich Protonen genutzt werden. Da die negative Ladung auf der Eduktseite zu hoch ist, kann durch einfügen von 16 Protonen auf der Eduktseite die Ladung der Eduktseite an die Ladung der Produktseite angepasst werden.

$$2 \text{ MnO}_4^- + 10 \text{ Cl}^- + 16 \text{ H}^+ \longrightarrow 2 \text{ Mn}^{2+} + 5 \text{ Cl}_2$$

In basische wässrige Lösungen führen Hydroxidionen zum Ladungsausgleich. Mit ihrer Hilfe kann die positive Ladung auf der Produktseite an die Ladung der Eduktseite angepasst werden.

$$2 \text{MnO}_4^- + 10 \text{Cl}^- \longrightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 5 \text{Cl}_2 + 16 \text{OH}^-$$

8. Stoffbilanz

Nun muss die Anzahl der Wasserstoff- und Sauerstoffatome auf beiden Seiten der

Redoxgleichung ausgeglichen werden. Meist erfolgt dies dadurch, dass Wasser in der entsprechenden Menge auf der Edukt- oder Produktseite ergänzt wird. Es genügt übrigens die Sauerstoffatome (mit H2O-Molekülen!) auszugleichen. Der Ausgleich der Wasserstoffatome ergibt sich dann von selbst. Zur Kontrolle sollte man diese aber nochmal nachzählen.

In wässrig saurer Lösung sind auf der Eduktseite 8 Sauerstoffe (und 16 Wasserstoffe) mehr vorhanden, als auf der Produktseite. 16 Wasserstoffatome und 8 Sauerstoffatome auf der Eduktseite bilden im Verlauf der Reaktion 8 Moleküle Wasser auf der Produktseite.

$$2\,MnO_4^{\,-} + 10\,Cl^- + 16\,H^+ \longrightarrow 2\,Mn^{2+} + 5\,Cl_2 + 8\,H_2O$$

In wässrig basischer Lösung sind 8 Sauerstoffe (und 16 Wasserstoffe) in Form von Hydroxidionen mehr auf der Produktseite als auf der Eduktseite. Durch Zufügen von 8 Wassermolekülen auf die Eduktseite wird das Wasserstoff- und Sauerstoffverhältnis auf beiden Seiten ausgeglichen.

$$2 \, \text{MnO}_4^{\, -} + 10 \, \text{CI}^- + 8 \, \text{H}_2 \text{O} \longrightarrow 2 \, \text{Mn}^{2+} + 5 \, \text{CI}_2 + 16 \, \text{OH}^-$$

9. Kontrolle

Es wird abschließend nochmals überprüft, ob die Anzahl der Atome und Ladungen auf beiden Seiten der Redoxgleichung übereinstimmt.

4.2 Elektrochemie

Die Elektrochemie macht sich die oben besprochenen Eigenschaften der Atome, zunutze, um z.B. elektrischen Strom zu erzeugen (Batterien) oder elementare Metalle aus Erzen zu gewinnen.

Man unterscheidet je nachdem, ob man Strom gewinnt oder diesen von außen zuführen muss, zwischen Galvanischen Zellen (ersteres) und Elektrolyse. Gemeinsam ist beiden, dass zwei aus unterschiedlichen Metallen gefertigte Elektroden in eine Lösung, die eben diese Metalle als Ionen enthält, getaucht werden. An den Elektroden finden Elektronenübergänge auf die bzw. von den gelösten Ionen statt. Handelt es sich hierbei um eine Reduktion (Elektronenaufnahme des gelösten Ions), bezeichnet man diese Elektrode als Kathode. Die Elektrode, an der die Oxidation (Eletronenabgabe) stattfindet wird als Anode bezeichnet.

Eselsbrücke: Oxidation und Anode beginnen beide mit einem Vokal, Reduktion und Kathode mit einem Konsonanten.

4.2.1 Elektrolyse

Beispiel einer Elektrolyse: Die NaCl-Schmelze

- eine Spannungsquelle drückt Elektronen in die rechte Elektrode (neg. geladen) = Kathode
- aus der linken Elektrode werden Elektronen abgezogen (positiv geladen) = Anode
- im elektrischen Feld zwischen den Elektroden werden die positiven Na-Ionen von negativen Kathode angezogen, die negativen Cl-Ionen von der positiv geladenen Anode. ("Kationen wandern immer zur Kathode, Anionen zur Anode")
- an der Kathode muss Natrium Elektronen aufnehmen (wird dadurch reduziert)
- an der Anode muss Chlor Elektronen abgeben (wird dadurch oxidiert)

Es entsteht also beim Anlegen einer ausreichenden Spannung elementares Natrium und elementares Chlor.

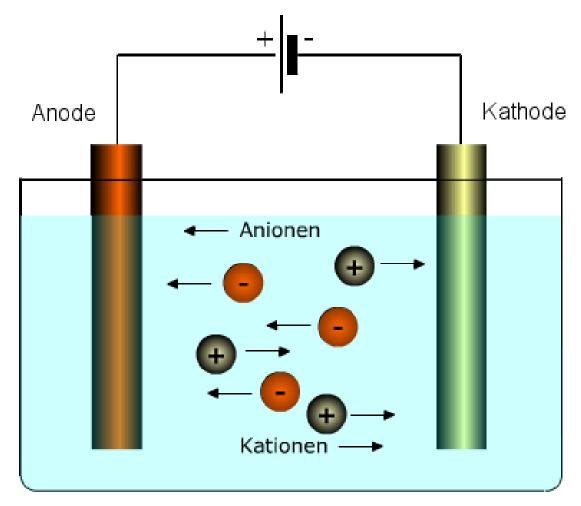


Abbildung 11: Die Elektronen fließen in die Kathode hinein. Die positiv geladenen Kationen wandern zur negativ geladenen Kathode. Aus der Anode fließen die Elektronen heraus⁸

⁸ http://www.chemgapedia.de/vsengine/media/vsc/de/ch/11/aac/vorlesung/kap 11/kap 11 3/grafik/elektrolyse.png

4.2.2 Stöchiometrie bei der Elektrolyse

Die quantitativen Zusammenhänge bei der Elektrolyse wurden erstmals 1832 von Michael Faraday beschrieben. Zum besseren Verständnis werden dabei die Halbreaktionen, die an den Elektroden ablaufen, betrachtet. Im obigen Beispiel wird pro Na+-lon ein Elektron benötigt, um ein Na-Atom zu erhalten. Um ein Mol Natrium abzuscheiden, wird also ein Mol Elektronen benötigt. Die elektrische Ladung von einem Mol Elektronen beträgt F = 96485 Coulomb. Diese Zahl wird als Faraday-Konstante bezeichnet.

Faraday-Gesetz: Werden 96485 C durch die Elektrolysezelle geleitet, so wird an jeder Elektrode die Stoffmenge von 1 Äquivalent umgesetzt.

Betrachtet man nun die Elektrolyse von $CaCl_2$, so braucht man 2 Mol Elektronen um das 2fach positiv geladene Ca-Kation zu reduzieren ($Ca^{2+} + 2e^- \longrightarrow Ca$). Also muss eine Ladung von 2 F von der Anode zur Kathode geleitet werden. Dabei werden dann auch 2 Cl $^-$ -Ionen zu Cl_2 oxidiert.

4.2.3 Galvanische Zellen

Ein elektrochemischer Aufbau, der als elektrische Stromquelle dient, wird als galvanische Zelle bezeichnet. Die Reaktion von Zink-Metall mit Cu(II)-Ionen in wässriger Lösung ist ein Beispiel für eine spontane Reaktion, bei der Elektronen übertragen werden und somit ein Stromfluss erzeugt wird. Diese spezielle galvanische Zelle wird auch Daniell-Element genannt. Eine Halbzelle besteht dabei aus einer Zink-Elektrode, die in eine ZnSO₄-Lösung taucht. Die andere besteht aus einer Kupfer-Elektrode in einer CuSO4-Lösung. Beide Halbzellen sind durch eine poröse Trennwand voneinander getrennt, die eine Vermischung der Lösungen verhindert, aber den Durchtritt von Ionen gestattet. Werden die beiden Elektroden über einen Draht elektrisch leitend miteinander verbunden, fließen Elektronen von der Zink-Elektrode zur Kupfer-Elektrode: An der Zink-Elektrode wird Zink-Metall zu Zink-Ionen oxidiert (= Minuspol; Anode). Die Elektronen fließen durch den Draht zur Kupfer-Elektrode, wo sie die Reduktion von Kupfer-Ionen zu Kupfer-Metall bewirken. Das Kupfer scheidet sich an der Elektrode ab (= Pluspol; Kathode). Es fließt ein Strom.

4.2.4 Die elektromotorische Kraft (EMK)

Das elektrische Potential einer galvanischen Zelle nennt man elektromotorische Kraft (Achtung: keine Kraft im physikalischen Sinn, eher eine Spannung; daher die Einheit Volt!). Je größer die Tendenz zum Ablaufen der chemischen Reaktion in der Zelle ist (und damit zum Erzeugen eines Stromflusses), desto größer ist ihre elektromotorische Kraft. Sie hängt von den beteiligten Substanzen, deren Konzentrationen, sowie von der Temperatur ab.

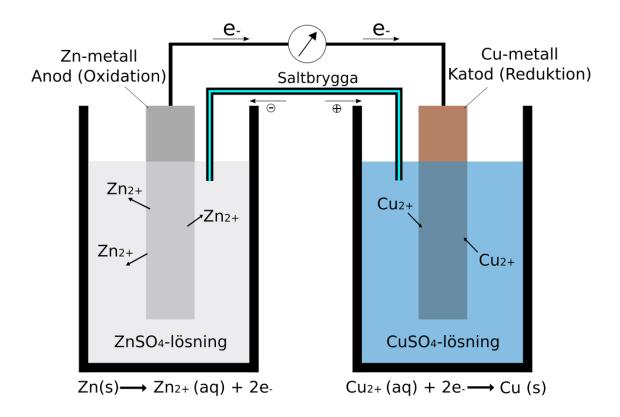


Abbildung 12: Das Daniell Element ist eine der ersten Batterien⁹

Die Standard-EMK (ΔE_0) bezieht sich auf die EMK einer Zelle, in der alle Reaktanden in ihren Standardzuständen (Konzentration = $1 \, \frac{\text{mol}}{\text{L}}$) vorliegen. Da EMKs immer nur bei der Kombination von zwei Halbzellen entstehen, können sie nur als relative Werte angegeben werden. Damit man nun der EMK einer Zelle eine Zahl zuordnen kann, wurde willkürlich als Referenzelektrode die Norm-Wasserstoff-Elektrode eingeführt und ihre EMK auf $E_0 = 0.00$ festgelegt. Wird nun die EMK einer Standard-Elektrode gegen die Norm-Wasserstoff-Elektrode gemessen, nennt man das gemessene Potential Normalpotential. Dieses wird mit dem Symbol E_0 gekennzeichnet.

Besitzt das Normalpotential ein positives Vorzeichen, zeigt es an, dass die Standard-Elektrode im Vergleich zur Wasserstoff-Elektrode die Kathode ist. D.h. dass die Reduktion an dieser Elektrode "lieber" als die Reduktion von Wasserstoff-Ionen (= Protonen) abläuft. An der Wasserstoff-Elektrode muss somit die Oxidation ablaufen. Bei einem negativen Vorzeichen verhält es sich umgekehrt.

Die Normalpotentiale sind in einer Tabelle mit zunehmendem positiven Elektrodenpotential geordnet, aufgelistet, der sogenannten **elektrochemischen Spannungsreihe**.

 $^{^9} https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/1/11/Daniell-element.svg/1067px-Daniell-element.svg.png$

oxidierte Form	reduzierte Form	E ⁰ in V
K+ + e-	→ K	- 2,93
Na ⁺ + e ⁻	→ Na	- 2,71
Mg ²⁺ + 2 e ⁻	→ Mg	- 2,40
Zn ²⁺ + 2 e ⁻	→ Zn	- 0,76
S + 2 e ⁻	→ S ²⁻	- 0,51
Fe ²⁺ + 2 e ⁻	→ Fe	- 0,44 iii 0 + 0,17 + 0,35 + 0,58 + 0,68 + 0,70 + 0,75
2 H ⁺ + 2 e ⁻	\rightarrow H ₂	<u>i</u> 0
$Cu^{2+} + e^{-}$ $Cu^{2+} + 2e^{-}$ $I_2 + 2e^{-}$ $O_2 + 2H^+ + 2e^{-}$ Chinon + 2H^+ + 2e^-	→ Cu ⁺	+ 0,17
Cu ²⁺ + 2 e ⁻	→ Cu	+ 0,35
I ₂ + 2 e⁻ ⊕	→ 2 I ⁻	<u>ਚ</u> + 0,58
$O_2 + 2 H^+ + 2 e^-$	$\rightarrow H_2O_2$	+ 0,68
Chinon + 2 H⁺ + 2 e⁻	→ Hydrochinon	+ 0,70
Fe ³⁺ + e ⁻	\rightarrow Fe ²⁺	€ + 0,75
Ag⁺ + e⁻	→ Ag	+ 0,80
Br ₂ + 2 e⁻	→ 2 Br ⁻	+ 1,07
Cl ₂ + 2 e ⁻	→ 2 Cl ⁻	+ 1,36
$H_2O_2 + 2 H^+ + 2 e^-$	\rightarrow 2 H ₂ O	+ 1,78
F ₂ + 2 e ⁻	→ 2 F ⁻	+ 2,87

Abbildung 13: Die elektrochemische Spannungsreihe 10

¹⁰ https://viamedici.thieme.de/api/images/l/r/e/i/h/e/chemie_001900_spannungsreihe.png

4.3 Übungsaufgaben

- 1. Stelle die folgenden Redoxgleichungen stöchiometrisch korrekt auf:
 - a) $Cr_2O_7^{2-} + H_2S \longrightarrow Cr^{3+} + S$ (sauer)
 - b) $P_4 \longrightarrow H_2PO_2^- + PH_3$ (alkalisch)
- 2. a) Formuliere die Elektrodenreaktionen für die Zelle, in welcher die Gesamtreaktion $Cl_2 + 2l^- \longrightarrow 2Cl^- + l_2$ abläuft.
 - b) Wie groß ist ΔE_0 ?
 - c) Welche Elektrode ist die Kathode?
- 3. Gegeben:

$$PbSO_4 + 2e^- \longrightarrow Pb + SO_4^{2-}$$
 $E_0 = -0.359 \text{ V}$
 $Pb^{2+} + 2e^- \longrightarrow Pb$ $E_0 = -0.126 \text{ V}$

- a) Formuliere die Gesamtreaktion für die Zelle mit diesen Halbreaktionen.
- b) Notiere die Anordnung der Zelle.
- c) Berechne ΔE_0 der Zelle.
- 4. Gegeben:

$$AgI + e^{-} \longrightarrow Ag + I^{-}$$
 $E_{0} = -0.152 \text{ V}$
 $Ag^{+} + e^{-} \longrightarrow Ag$ $E_{0} = +0.799V$

- a) Formuliere die Gesamtreaktion für die Zelle mit diesen Halbreaktionen.
- b) Notiere die Anordnung der Zelle.
- c) Berechne ΔE_0 der Zelle.
- 5. Wie groß ist $c({\rm Ag^+})$ in der Zelle Cu/Cu²⁺ (3.5 $\frac{\rm mol}{\rm I}$)//Ag⁺/Ag, wenn die EMK der Zelle $0.350~\rm V$ beträgt?
- 6. Wie groß ist $c(Cd^{2+})$ in der Zelle Zn/Zn²⁺ $(0.09~\frac{mol}{l})$ //Cd²⁺/Cd, wenn die EMK der Zelle $0.400~\rm V$ beträgt?

5 weiterführende Literatur und Anmerkungen

weitere Übungsaufgaben findet ihr vor allem in:

Chemie: Das Basiswissen der Chemie, Mortimer C. E., Müller U., Kapitel am Anfang, 21.
 Oktober 2015

für den Einstieg und zur Vertiefung des Wissens findet ihr zum Beispiel Hilfe auf folgenden Webseiten:

- Chemgapedia, unter http://www.chemgapedia.de
- TheSimpleClub (Videos), unter https://www.thesimpleclub.de/kurse/290_chemie

Beachtet, dass Lehrbücher in einer Vielzahl der Fälle kostenlos als digitale PDF über den Uni-Server verfügbar sind. Dazu sucht ihr den Buchtitel, Autor, ISBN unter https://www.ub.uni-freiburg.de/ und meldet euch mit eurem Uni-Account an.

Dieses Skript befindet sich seid geraumer Zeit im Aufbau und soll nun möglichst perfekt fertig gestellt werden! Dazu brauchen wir eure Hilfe! Entweder geht ihr gleich zu eurem Tutor oder schreibt eine E-Mail an die Fachschaft (fachschaft@biologie.uni-freiburg.de) oder bio.skript2017@gmail.com.

Für eure Hilfe sind wir sehr Dankbar und meckert ruhig ordentlich (Abbildungen, Layout, Grafiken, schlechte Formulierungen und natürlich auch inhaltliche Fehler). Auch bei weiterführenden Links zu guten Webseiten oder Büchern könnt ihr sehr gerne Vorschläge einbringen! Vielen Dank!

Eure Tutoren 2017 ©